Zur

Kenntnis der Hydrazinosäuren

und

der Hydrazone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Richard Zahn
aus Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Februar 1909.

Erlangen 1909.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

ACAD. LANDBAU. BIBL.

192

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. O. Fischer.
Dekan: Herr Prof. Dr. Wiedemann.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549828_0050

Theoretischer Teil.

I. Hydrazinosäuren.

Von den beiden möglichen Phenylhydrazinoessigsäuren:

$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ symmetrische Säure

$C_6H_5 \cdot N \cdot NH_2$
$\quad\quad\quad

$$C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$$

erhielt. Die Eigenschaften der Säure, welche Harries durch Verseifung seines Esters erhielt, deckten sich nicht mit den Angaben von Reissert und Kayser.

Reissert[1]) fand nun auch bei einer Nachprüfung seiner ersten Untersuchung, dass bei der Einwirkung von Chloressigester auf Phenylhydrazin symmetrische Säure entsteht.

Beim Arbeiten nach den Reissert'schen Angaben zur Gewinnung des symmetrischen Phenylhydrazinoessigesters fand nun Busch[2]), dass der Essigesterrest unter den gleichen Bedingungen sowohl an den α-, wie an den β-Stickstoff des Phenylhydrazins:

$$C_6H_5 \cdot \underset{\alpha}{NH} \cdot \underset{\beta}{NH_2}$$

zu treten vermag. Es entstehen beide Hydrazinoessigester neben einander und zwar vorwiegend die asymmetrische Verbindung.

Für die Trennuug der beiden Isomeren, die sich äusserst ähnlich sind, hat Busch auch eine Methode ausgearbeitet, die auf einem, allerdings auch nur unerheblichen Unterschied in der Basicität beruht. Nur die asymmetrische Verbindung ist nämlich befähigt, ein in wässriger Lösung beständiges Oxalat zu bilden.

Auf Grund dieser vorliegenden Tatsachen haben nun Busch und Meussdoerffer[3]) die Einwirkung der Chloressigsäuren auf aromatische primäre Hydrazine des Nähern studiert.

Als Resultat dieser Untersuchungen ergab sich:

1) ein Substituent in Orthostellung im Kern eines

1) Ber. 28. 1230.

2) Ber. 36. 3877.

3) Journ. f. prakt. Chem. 75, 121.

aromatischen, primären Hydrazins erschwert oder verhindert die Reaktion zwischen Hydrazin und Monochloressigsäure,

2) in Bezug auf den hemmenden Einfluss gleicher Substituenten in aromatischen, primären Hydrazinen auf die Reaktionsfähigkeit mit Monochloressigsäure reagieren die 3 verschiedenen Substitutionsstellungen in folgender Reihenfolge:

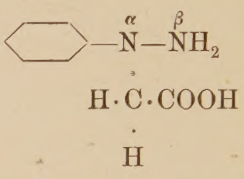
am meisten	Reaktion erschwerend:	Ortho-Stellung,
weniger	„ „	Para- „ „
am wenigsten	„ „	Meta- „ „

3) innerhalb oben angeführter Substitutionsstellungen nimmt die Reaktionsfähigkeit der Hydrazine direkt proportional mit der Grösse, d. h. Raumerfüllung des Substituenten ab.

Im Anschluss hieran habe ich nun auf Veranlassung und mit der liebenswürdigen Unterstützung von Herrn Prof. Dr. Busch Untersuchungen über die Reaktionsverhältnisse zwischen Phenylhydrazin einerseits und Monobromessigsäure und einigen Homologen der letzteren andererseits angestellt. Es wurde erwartet, dass sich hiebei in Bezug auf die Bildung der symmetrischen oder asymmetrischen Phenylhydrazinosäuren gewisse Gesetzmässigkeiten ergeben würden.

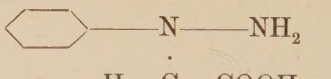
Überblickt man jedoch die aufgefundenen Tatsachen, so ist es gerade nicht leicht, das Walten eines Gesetzes in der erwähnten Richtung zu erkennen. Vielleicht gelingt es aber doch, einige Ordnung in das bei der Einwirkung von α-Halogencarbonsäuren auf Phenylhydrazin eruierte Tatsachenmaterial zu bringen, wenn man die herrschenden Verhältnisse von folgendem Gesichtspunkte aus betrachtet.

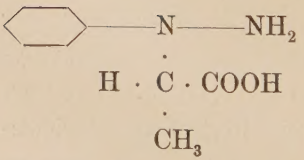
Bei der Einwirkung von Mono-α-halogencarbonsäuren auf Phenylhydrazin liegt die Tendenz vor zum Eingriff der Reaktion am α-Stickstoff. Tatsächlich wird ja auch bei der Einwirkung von α-Halogenessigsäure auf Phenylhydrazin ausschliesslich asymmetrische Phenylhydrazinoessigsäure gebildet:

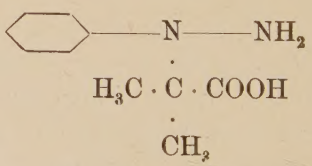


Bei der Einwirkung von Monochloressigsäure auf Phenylhydrazin hat dies Busch[1]) bereits in seiner ausführlichen Abhandlung: „Zur Kenntnis der beiden Phenylhydrazinoessigsäuren" dargetan. Ich konnte nun bei der Einwirkung von Monobromessigsäure auf Phenylhydrazin ebenfalls lediglich Bildung von asymmetrischer Säure nachweisen. Bei der Einwirkung von Monobromessigsäuremethylester auf Phenylhydrazin erhielt ich, wie Busch bei dem Monochloressigsäureaethylester in der Hauptsache die asymmetrische Modifikation.

Lässt man statt α-Halogenessigsäure α-Halogenpropionsäure oder -isobuttersäure einwirken, so greift die Reaktion ebenfalls noch am α-Stickstoffatom ein:







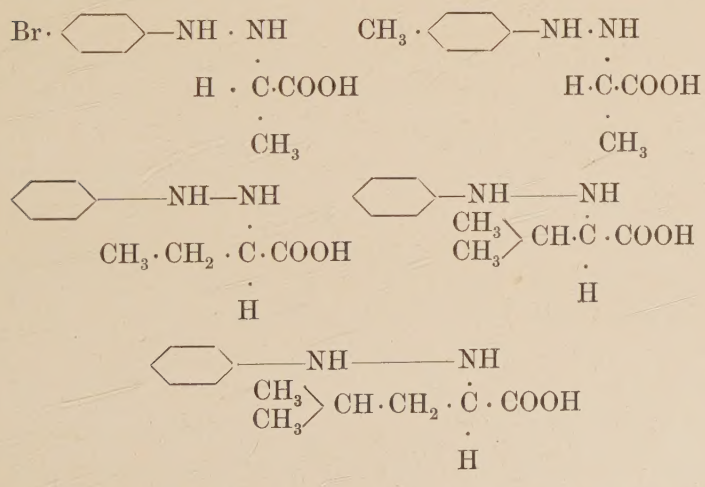
1) Ber. 36, 3877.

In der asymmetrischen Phenylhydrazinoisobuttersäure scheint die Belastungstähigkeit, wenn ich mich so ausdrücken darf, eines Phenylhydrazinosäuremoleküls, das am α-Stickstoff substituiert ist, ihr Maximum erreicht zu haben.

Jede weitere Vergrösserung des Molekülvolumens der einwirkenden Halogensäure hat jetzt die Ablenkung der Reaktion vom α- zum β-Stickstoff zur Folge:

Bildung von symmetrischer Phenylhydrazinoisovaleriansäure und -isocapronsäure. Ja, es genügt schon eine andere Konfiguration der Kohlenstoffatome im Molekül der einwirkenden Halogensäure, wie sie sich z. B. in der n-Monobrombuttersäure findet (4 Kohlenstoffatome in zusammenhängender, unverzweigter Kette), um jene Verschiebung der Reaktion zu bewirken.

Substitution im Benzolkern des Hydrazins bewirkte in einigen Fällen Verschiebung der Reaktion vom α- zum β-Stickstoff. Es bildeten sich:



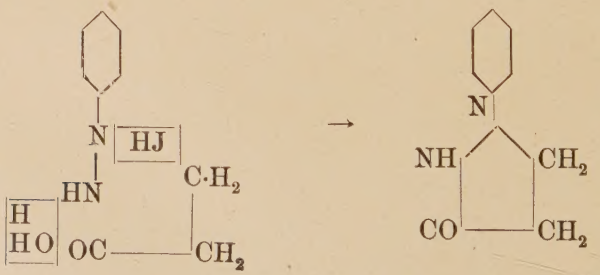
Das bisher vorliegende Tatsachenmaterial gestattet demnach die folgende Zusammenfassung:

1) Bei der Einwirkung von α-Halogensäuren auf Phenylhydrazin werden solange asymmetrische Phenylhydrazinosäuren gebildet, als die zusammenhängende Kohlenstoffkette im Säuremolekül aus nicht mehr als 3 Kohlenstoffatomen besteht: also bei α-Halogenessigsäure, -propionsäure und -isobuttersäure.

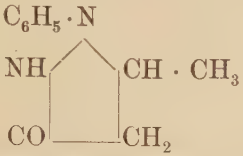
2) Besteht die Kohlenstoffkette des einwirkenden Säuremoleküls jedoch aus 4 und mehr Kohlenstoffatomen, so werden meist ölig-harzige Produkte gebildet, in denen auf keinen Fall die asymmetrischen, wohl aber die symmetrischen Phenylhydrazinosäuren vorliegen dürften. So wurde die symmetrische Phenylhydrazino-n-buttersäure noch krystallin erhalten, während als Reaktionsprodukte zwischen Isovaleriansäure und Isocapronsäure einerseits und Phenylhydrazin andrerseits nur ölig harzige Körper gewonnen werden konnten.

Anschliessend an diese Versuche wurde noch die Einwirkung von β-Jodpropionsäure und von Brombernsteinsäure auf Phenylhydrazin studiert.

In ersterem Falle ist die, wenigstens intermediäre, Bildung einer asymmetrischen Phenylhydrazinosäure um so wahrscheinlicher, als eben die Reaktion hiebei nicht stehen zu bleiben braucht, sondern durch Wasseraustritt und Ringschluss leicht ein Pyrazolidon gebildet werden kann:



Lederer[1]) ist es so z. B. auch gelungen, aus β-Halogenbuttersäure und Phenylhydrazin eine asymmetrische Phenylhydrazinobuttersäure zu gewinnen, die dann durch Wasserabspaltung in 1 Phenyl- 5 methyl- 3 pyrazolidon übergeführt wurde:



Umso auffallender ist es, dass es nicht gelang, bei der Einwirkung von β-Jodpropionsäure auf Phenylhydrazin überhaupt den Eintritt einer Reaktion festzustellen. Es wurde weder symmetrische, noch asymmetrische Phenylhydrazinosäure, noch das entsprechende Pyrazolidon gewonnen, sondern stets unverändertes Phenylhydrazin nachgewiesen.

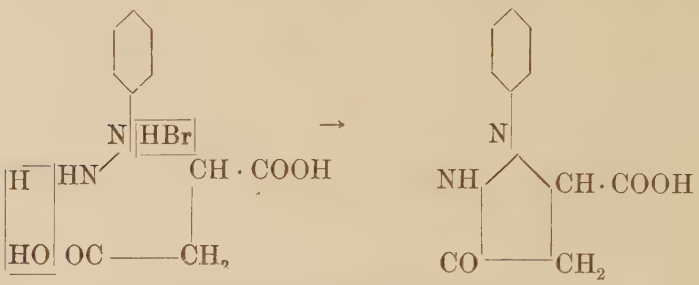
In der Brombernsteinsäure glaubte ich schliesslich deswegen einen besonders reaktionsfähigen Körper gefunden zu haben, weil hier erstens dieselben Verhältnisse vorliegen, wie sie eben bei der β-Jodpropionsäure geschildert wurden, und zweitens durch eine weitere Carboxylgruppe die Beweglichkeit des reagierenden Bromatoms noch erhöht werden musste.

Jedenfalls war bei der Einwirkung von Brombernsteinsäure auf Phenylhydrazin entweder die asymmetrische Phenylhydrazinosäure oder durch Ringkondensation aus derselben das entsprechende Pyrazolidon zu erwarten.

Als Reaktionsprodukt konnte ich aber trotz mehrfach geänderter Versuchsbedingungen immer nur einen und denselben Körper erhalten, den man als das Phenylhydrazinsalz des 1 Phenyl-5 carbonsäure-3 pyrazolidons ansprechen muss.

1) Jonrn f. prakt. Chem. 45, 83.

Demnach wäre zuerst die asymmetrische Phenylhydrazinobernsteinsäure entstanden, aus der dann durch Wasseraustritt und Ringschluss 1 Phenyl- 5 carbonsäure- 3 pyrazolidon entsteht, das 1 Molekül Phenylhydrazin anlagert:



Diese Beobachtung steht auch im Einklang mit den oben angeführten Lederer'schen Angaben.

II. Hydrazone.

Durch Oxydation der symmetrischen Phenylhydrazinosäuren entstehen nach Busch[1]) Hydrazone der Glyoxylsäure:

$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH + O =$
$C_6H_5 \cdot NH \cdot N = CH \cdot COOH + H_2O.$

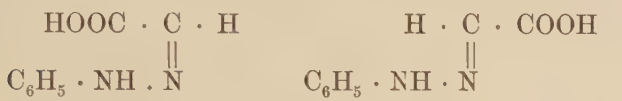
Busch und Achterfeld[2]) versuchten an ihnen den bisher noch nicht erbrachten Beweis für die sterische Isomerie bei den Hydrazonen zu geben.

Nach der Hantzsch-Wernerschen Theorie kommen z. B. den beiden Isomeren des Glyoxylsäurephenyl-

1) Ber. 36, 3881.

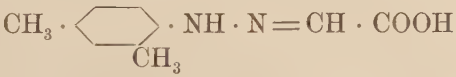
2) Diese Untersuchungen sind niedergelegt in einer Dissertation von F. Achterfeldt, Erlangen, 1908.

hydrazons, die von Busch und Achterfeldt auch in einer in Benzol schwerlöslichen, höher schmelzenden α-Form und in einer in Benzol leichter löslichen niedriger schmelzenden β-Form erhalten wurden, folgende Konstitutionsformeln zu:

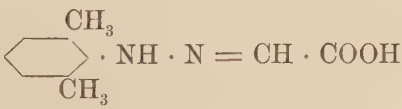


Es ist nun Busch und Achterfeldt zwar nicht gelungen, den bindenden Beweis für die obige Konstitution der Hydrazone der Glyoxylsäure zu erbringen, wohl aber für die interessante und für die Beurteilung der sterischen Konfiguration wichtige Tatsache, dass Substitution im Benzolkern des Hydrazins von wesentlichem Einfluss auf die Bildung der einen oder anderen Form der Hydrazone ist.

Busch und Achterfeld fanden nämlich, dass beim Phenylhydrazon die Tendenz zur Bildung des α-Isomeren sehr gross ist, während sie beim asymmetrischen Meta-Xylylhydrazon



schon zurücktritt, und sich beim vicinalen Meta-Xylylhydrazon

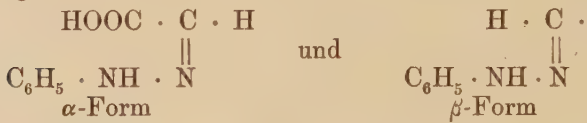


mehr und mehr verliert, ebenso beim o-Chlor- und o-Bromphenylhydrazon.

Beim o-Jodphenylhydrazon schliesslich war überhaupt die Darstellung der β-Form unmöglich.

Aus diesem Befunde folgern Busch und Achterfeldt aus sterischen Gründen sehr plausibel, dass die Modifikation, deren Bildung bei Gegenwart eines Ortho-

substituenten ungünstig beeinflusst wird, der Synform entsprechen dürfte, d. h. dass in der α-Modifikation die Karboxylgruppe dem Orthosubstituenten und somit dem Benzolkern des Hydrazons räumlich nahe liegt, woraus sich für die beiden Isomeren folgende Konfigurationen ergeben würden:



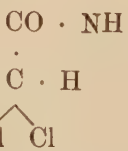
Nachdem diese Arbeit somit Raumisomerie bei den Hydrazonen wohl als sehr wahrscheinlich dargetan, aber nicht zwingend bewiesen hatte, unternahm ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Busch nochmals Untersuchungen, um ein geeignetes Material aufzufinden, an dem sich durch Konfigurationsbestimmung, und damit endgültig, der Nachweis für die Stereoisomerie der Hydrazone führen liesse.

Die zunächst ausgeführten Versuche wurden angestellt mit Körpern, in denen Substitutionsprodukte der Glyoxylsäure vorliegen.

Versuche mit Dichloracetanilid.

$CHCl_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$.

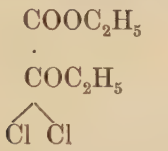
Sämtliche Versuche Dichloracetanilid, das als Anilidodichlorglyoxylsäure

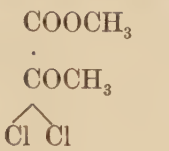


aufgefasst werden kann, mit Phenylhydrazin zur Reaktion zu bringen, verliefen auffallenderweise negativ. Trotz mehrfach geänderter Versuchsbedingungen scheint eine Reaktion zwischen den beiden Körpern überhaupt nicht

einzutreten. In allen Fällen wurde unverändertes Dichloracetanilid wieder gewonnen.

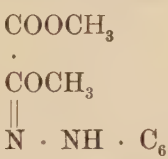
Versuche mit Dichlorglycolsäuredi-aethyl und -methylester.



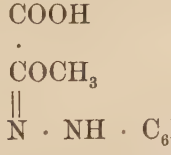


Nach vielen vergeblichen Versuchen, das Reaktionsprodukt zwischen Phenylhydrazin und Dichlorglycolsäurediaethylester[1]) rein zu fassen, gelang es mir zwar endlich eine Methode zu finden, die dies gestattete, jedoch war die Ausbeute so gering, dass ein Weiterverarbeiten nicht aussichtsreich erschien.

Ich wandte mich deshalb dem Dichlorglycolsäuredimethylester zu, dessen Phenylhydrazon ich nach derselben Methode, die ich schon beim Aethylester angewandt (mit Natriumacetat) in zwar besserer, aber immer noch schlechter Ausbeute erhielt:



Durch äusserst vorsichtige Verseifung gelang es mir auch aus diesem Hydrazon eine Methylgruppe abzuspalten, so dass das Methylglyoxylsäurephenylhydrazon:



1) Anschütz gibt zwar Ann. d. Chem. 306, 14 eine Methode zur Gewinnung dieses Hydrazons an, die mir jedoch verbesserungsfähig erschien.

erhalten wurde, ein Körper der für eine Konfigurationsbestimmung nicht ungeeignet gewesen wäre. Jedoch lud die ausserordentliche Empfindlichkeit der Hydrazonsäure zu weiteren Versuchen in der gedachten Richtung nicht ein.

Versuche mit Dibenzoylphenylhydrazin.

$$C_6H_5 \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_5$$
$$\cdot$$
$$H \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_5$$

Werden im Phenylhydrazin 2 Wasserstoffatome durch 2 Benzoylgruppen ersetzt, so wird dem einen, im Molekül noch verbleibenden, am Stickstoff haftenden Wasserstoffatom saure Natur erteilt, es ist durch Metall ersetzbar. Im Dibenzoylphenylhydrazin liegt nun eine von jenen Verbindungen vor, bei denen Methylierung sowohl am Stickstoff, als auch am Sauerstoff erfolgen kann. Durch verschiedene Arbeiten auf diesem Gebiete[1]) ist festgelegt, dass man ein am N methyliertes Derivat erhält, wenn man von den Alkalisalzen derartiger Verbindungen ausgeht, und ein am O methyliertes Derivat, wenn man die Silbersalze zum Ausgangspunkt wählt. Beim Dibenzoylphenylhydrazin müsste man also erhalten:

$$C_6H_5 \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_5 \qquad C_6H_5 \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_5$$
$$\cdot \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \cdot$$
$$CH_3 \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_5 \quad \text{und} \quad N = C \cdot C_6H_5$$
$$\cdot$$
$$OCH_3$$

Bei Versuchen eine Methoxylverbindung der gedachten Art darzustellen, zeigte sich einerseits, dass das

1) Tafel Ber. 23, 103 und Ber. 23, 1550.
Comstock Ber. 23, 2274.
Wislicenus Ber. 33, 1467.

Silbersalz nie rein zu erhalten war, andererseits, dass mit einer einzigen Ausnahme, wo jedenfalls das am O methylierte Derivat in geringem Masse mit entstanden war, stets der am N methylierte Körper gebildet wurde. Infolgedessen wurde weiteres Arbeiten in dieser Richtung eingestellt.

Nachdem alle bisherigen Versuche, ein für die Konfigurationsbestimmung bei Hydrazonen geeignetes Material aufzufinden, negativ verlaufen waren, wandte ich mich zum Schluss noch einigen Versuchen mit ω-substituierten Aminoketonen

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N\begin{matrix}R\\R\end{matrix}$$

zu, die günstiger verliefen.

Die unten angeführten Versuche zeigten, dass im allgemeinen nur da gut kondensiert wurde, wo die beiden Aminowasserstoffatome durch Alkyl oder Aryl ersetzt waren. Diese Tatsache war natürlich dem Bestreben, die Isomerie der Hydrazone durch Konfigurationsbestimmung der einen Form, etwa Erzwingung eines Ringschlusses oder ähnliche Eingriffe ins Molekül, aufzuklären, nicht förderlich. Denn hiezu benötigt man ein nicht substituiertes Amino-Wasserstoffatom.

Derartige Verhältnisse liegen nun vor in dem Phenylhydrazon des Phenacylmethylamins, so dass dieser Körper für die Führung des oben angeführten Beweises günstig konstituiert sein dürfte:

$$\begin{matrix}C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot N\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\\ \| \\ N \cdot NH \cdot C_6H_5\end{matrix}$$

Am leichtesten und schönsten ging die Kondensation zwischen Phenylhydrazin und Dibenzylamin von statten.

Hier wurden auch gleich in guter Ausbeute, nach einander auskrystallisierend, beide Isomere des Hydrazons erhalten. Sollte hiebei die bedeutende Vergrösserung des Moleküls eine Rolle spielen, so könnte man ja versuchen, beim Phenacylmethylamin dieselben günstigen Verhältnisse zu schaffen durch Ersatz der Methylgruppe durch Benzyl.

Dies sowohl, als auch die Auffindung der beiden Isomeren beim Hydrazon des Phenacylmethylamins, wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Experimenteller Teil.

I. Abschnitt.

1. Einwirkung von Monobromessigsäure auf Phenylhydrazin.

$$C_6H_5 \cdot N \cdot NH_2$$
$$\vdots$$
$$CH_2 \cdot COOH.$$

20 g Monobromessigsäure, 15,5 g Phenylhydrazin und 20 g Kaliumcarbonat wurden in zusammen ca. 50 ccm Wasser in der Weise zur Reaktion gebracht, dass man zur wässrigen Lösung der Säure zunächst soviel wässrige K_2CO_3 Lösung gab, bis kein Aufbrausen mehr stattfand. Dann erst wurden Phenylhydrazin und die restierende K_2CO_3 Lösung zugegeben.

Am Wasserbade wurde nun solange erhitzt, bis die CO_2 Entwicklung beendet war; hiezu war ungefähr $^1/_2$ Stunde erforderlich. Die CO_2 Entwicklung tritt ziemlich rasch und anfangs äusserst heftig ein.

Die klare, gelbliche resultierende Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert und über Mittag in Eiswasser gestellt. Es wurde ein reichlicher, weisser Niederschlag abgeschieden, der an der Luft sich allmählich gelb färbte. Er wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und nach der von Busch [1]) angegebenen Methode behandelt.

Hiebei stellte sich heraus, dass sich nur asymmetrische

1) Ber. 36, 3880.

Phenylhydrazinoessigsäure in sehr guter Ausbeute gebildet hatte, die nach Umkrystallisieren aus 80 %igem Alkohol immer noch etwas anorganische Substanz enthielt und deshalb einen etwas niedrigeren als den von Busch angegebenen Schmelzpunkt von 168° zeigte.

Dass in dem erhaltenen Produkte tatsächlich die asymmetrische Phenylhydrazinoessigsäure vorlag, bewies einesteils die Tatsache, dass es durch ammoniakalische Kupferlösung eine lebhafte Zersetzung erfuhr [1]), anderenteils die Bildung des charakteristischen Kondensationsproduktes mit Meta-Nitrobenzaldehyd [2]):

$$C_6H_5 \cdot N \cdot N = CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$$
$$\cdot$$
$$CH_2 \cdot COOH$$

Auch das von Busch [3]) bereits dargestellte Chlorhydrat des Aethylesters konnte erhalten werden.

Es konnte also konstatiert werden, dass auch aus Monobromessigsäure und Phenylhydrazin die asymmetrische Phenylhydrazinoessigsäure entsteht und zwar in noch besserer Ausbeute als aus Monochloressigsäure.

2. Einwirkung von Bromessigsäuremethylester auf Phenylhydrazin.

$$C_6H_5 \cdot N \cdot NH_2$$
$$\cdot$$
$$CH_2 \cdot COOCH_3$$

24 g Bromessigsäuremethylester und 34 g Phenylhydrazin wurden nach den Angaben von Busch [4]) zur Reaktion gebracht.

---

1) Ber. 36, 3881.
2) Ber. 36, 3883.
3) Ber. 36, 3883.
4) Ber. 36, 3880.

Wie bei der Einwirkung von Chloressigsäureaethylester entstanden auch hier sowohl symmetrischer als auch asymmetrischer Phenylhydrazinoessigester nebeneinander. Bei der Trennung der beiden nach der Busch'schen Methode [1]) mit Oxalsäurelösung zeigte sich, dass der symmetrische Phenylhydrazinoessigester nur in ganz geringem Masse entstanden war.

Auch durch diesen Versuch wurde dargetan, dass die Anwendung der entsprechenden Bromverbindung im Vergleich zur Chlorverbindung günstig auf die Ausbeute an asymmetrischer Verbindung einwirkt.

3. Einwirkung von Mono - α - Brompropionsäure auf Phenylhydrazin.

$$C_6H_5 \cdot N \cdot NH_2$$
$$\cdot$$
$$CH_3 \cdot C \cdot COOH$$
$$\cdot$$
$$H$$

a) mit K_2CO_3.

14,2 g Mono-α-Brompropionsäure, 10 g Phenylhydrazin und 14,7 g Kaliumcarbonat in zusammen ca. 40 ccm Wasser wurden in derselben Weise zur Reaktion gebracht, wie schon bei Monobromessigsäure des Näheren angegeben ist. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade zeigte sich, dass die CO_2 Entwicklung sehr spät einsetzt und viel langsamer vor sich geht, wie bei Monobromessigsäure. Auch wird sie nie stürmisch wie bei letzterer.

Nach ca. $^1/_2$stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war die CO_2 Entwicklung beendet.

---

1) Ber. 36, 3880.

Bei Ansäuern mit Essigsäure fiel, auch nachdem man über Mittag in Eiswasser gestellt hatte, nichts aus.

Es wurde deshalb zur Hälfte des Volumens eingeengt, wodurch über Nacht KBr zur Abscheidung gebracht wurde. Von diesem wurde abfiltriert und das Filtrat mit viel konz. Natronlauge und einer Stange festen Aetznatrons versetzt. Nachdem über Mittag in Eiswasser gestellt worden war, hatte sich ein rotbraunes Öl abgeschieden, das zur Entfernung etwa noch vorhandenen unzersetzten Phenylhydrazins mit Aether ausgeschüttelt wurde. Das von der Aetherlösung Abgelassene wurde nun in sehr wenig Wasser gelöst, 1 Tropfen Phenolphtalein zugegeben und mit verdünnter Salzsäure (1 : 6) bis zur Neutralisation versetzt. Nach 24stündigem Stehen hatte sich nur sehr wenig eines dunkelbraunen Öles abgeschieden. Nachdem man nun 3mal mit Chloroform ausgeschüttelt, krystallisierte wohl aus einer Probe der Chloroformlösung eine minimale Menge weisser Blättchen aus, die jedoch abfiltriert, gelatinös wurden, und mit Sodalösung behandelt, beim Ansäuern mit Essigsäure nicht mehr herauskamen.

Obwohl es nun auf diesem Wege nicht gelungen war, die entstandene Phenylhydrazinopropionsäure selbst zu fassen, konnte wenigstens durch Darstellung ihres Kondensationsproduktes mit Meta-Nitrobenzaldehyd ihre asymmetrische Natur bewiesen werden.

Das vom Chloroformauszug Abgelassene ergab nämlich nach Zusatz von etwas Natriumacetat und Essigsäure mit einer alkoholischen Lösung von Meta-Nitrobenzaldehyd eine rotbraune Absonderung, die gerne als Öl herauskommt, um nach einiger Zeit zu erstarren. Sie löste sich in Sodalösung und konnte mit Essigsäure wieder gefällt werden.

Aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert, kommt die Meta-Nitrobenzalverbindung:

$$C_6H_5 \cdot N \cdot N = CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$$
$$\cdot$$
$$CH_3 \cdot C \cdot COOH$$
$$\cdot$$
$$H$$

schön hellgelb, vom Smp. 157° heraus.

Eine mit reinem Materiale ausgeführte Stickstoffbestimmung lieferte folgende Zahl:

0,1103 g Substanz gaben bei 21° und 741 mm Barometerstand 13,3 ccm Stickstoff:

$C_{16}H_{15}O_4N_3$:

Berechnet: 13,41 % N

Gefunden: 13,38 % N

10 ccm des wässrigen Teiles des mit Chloroform Ausgeschüttelten wurden in einer Schale fast zur Trockne eingedampft. Den Rest des Wassers liess man über Nacht im evakuierten Exsikkator über konz. Schwefelsäure weggehen. Das abgeschiedene NaCl wurde nun mit wenig Alkohol ausgelaugt und abermals fast zur Trockne verdampft. Es gelangte nun ein gelblichweisser Körper zur Abscheidung, der abgesaugt, auf Ton gestrichen und getrocknet wurde: das Natriumsalz der asymmetrischen Phenylhydrazinopropionsäure.

Mit Sublimat gibt es einen weissen Niederschlag des Quecksilbersalzes, der mit Mineralsäuren karminrot wird. Beim Stehen verschwindet die rote Farbe und der Niederschlag wird hellviolett.

Beim Versuch der Darstellung des Esters resultierte, anscheinend wegen beigemengter minimaler anorganischer Substanz, ein grünes Öl.

b) mit KOH.

Nachdem es nicht gelungen war, durch Anwendung von K_2CO_3 zur asymmetrischen Phenylhydrazinopropionsäure selbst zu gelangen, wurde versucht, durch Anwendung einer doppelt normalen KOH Lösung das Ziel zu erreichen.

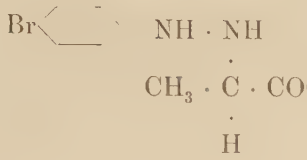
Zu diesem Zwecke wurden 11,2 g festes KOH in 100 ccm Wasser gelöst. 5 g Mono-α-Brompropionsäure, 3,53 g Phenylhydrazin und 33 ccm der doppelt n-KOH Lösung wurden nun in der Weise aufeinander einwirken lassen, dass man aus einer Bürette zunächst 16 ccm der KOH Lösung zur Säure, zu deren Neutralisation, zufliessen liess. Dann erst wurde das Phenylhydrazin zugegeben. Die restierenden 17 ccm der KOH Lösung wurden während eines ca. $^1/_2$stündigen Erwärmens auf dem Wasserbade langsam zutropfen lassen. Hierauf beliess man noch $^1/_2$ Std. auf dem Wasserbade, so dass im ganzen also 1 Stunde erhitzt worden war.

Nach 24stündigem Stehen war ein dunkelbraunes Öl zur Abscheidung gebracht, das in Aether ging und sich als unverändertes Phenylhydrazin erwies.

Der wässrige Teil liess beim Ansäuern mit Essigsäure und Stellen in Eiswasser, nichts ausfallen. Dass sich in dieser wässrigen Lösung aber auch diesmal die asymmetrische Phenylhydrazinopropionsäure befand, bewies der Umstand, dass sich auf Zugabe von Meta-Nitrobenzaldehyd ein Öl abschied, das sich glatt in Na_2CO_3 löste und auf Ansäuern mit Essigsäure wieder herauskam.

Es gelang in weiterem Verlaufe aber auch hier nicht, die asymmetrische Phenylhydrazinopropionsäure selbst zu fassen.

4. Einwirkung von Mono-α-Brompropionsäure auf p-Bromphenylhydrazin.



a) mit K_2CO_3.

4,1 g Mono-α-Brompropionsäure, 5 g p-Bromphenylhydrazin und 3,7 g Kaliumcarbonat wurden mit etwas Alkohol $1^1/_2$ Std. unter Rückfluss auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde der Alkohol weggeschafft und zur Abscheidung des unzersetzten Hydrazins Wasser zugegeben. Nachdem man vom Hydrazin abgesaugt hatte, fiel auf Ansäuern mit Essigsäure zunächst ein braunes Harz, dann aber ein weisser Niederschlag aus. Man konnte glatt in Na_2CO_3 lösen und mit Essigsäure wieder fällen. Aus gewöhnlichem Alkohol kam der Körper sehr wenig gelblich mehr heraus und zeigte den Smp. 167°. Nach seinem Verhalten gegen Fehling'sche Lösung (keine N Entwicklung) war es die symmetrische p-Bromphenylhydrazinopropionsäure.

b) mit KOH.

5 g Mono-α-Brompropionsäure, 6,1 g p-Bromphenylhydrazin und 33 ccm einer doppelt n-KOH Lösung wurden in derselben Weise, wie bei Mono-α-Brompropionsäure und Phenylhydrazin, in Reaktion gebracht, nur mit dem Unterschied, dass man das p-Bromphenylhydrazin vor dem Zugeben in etwas absolutem Alkohol suspendierte, der am Schluss wieder weggeschafft wurde.

Es resultierte ein dunkelbraunes Öl, das sich in Na_2CO_3 löste. Auf Zugabe von Wasser erfolgte Abscheidung von unverändertem p-Bromphenylhydrazin. Nachdem über Nacht stehen gelassen worden war, wurde abgesaugt und das Filtrat mit Essigsäure angesäuert. Es fiel sofort ein weisser Niederschlag, der beim Stehen in Eiswasser noch reichlicher wurde und sich teilweise gelbbraun in Form von erstarrten Öltropfen an den Wandungen des Kolbens festsetzte, teils sich aber auch in normaler Weise absetzte. Es wurde alles aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert und dabei schön weisse Blättchen vom Smp. 169° erhalten.

Durch nochmaliges Umkrystallisieren wurde der Smp. bei 171° konstant befunden Bei 160° beginnt der Körper sich zu bräunen, um bei 171° unter Gasentwicklung zu schmelzen. Unterm Mikroskope zeigen sich die mykrokrystallinen Blättchen zu Drusen vereinigt. Der Körper löst sich glatt in Na_2CO_3.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,1172 g Substanz gaben bei 21,5° und 740 mm Barometerstand 11,7 ccm N.

$C_9H_{11}O_2N_2Br$:

Berechnet: 10,81 % N

Gefunden: 11,07 % N.

Es liegt also tatsächlich ein Körper von obiger Summenformel vor. Jedoch zeigte sowohl ein vergeblicher Versuch, ihn mit Meta-Nitrobenzaldehyd zu kondensieren, als auch das bereits oben angeführte Verhalten gegen Fehling'sche Lösung, dass man es hier mit der symmetrischen p-Bromphenylhydrazinopropionsäure zu tun hat.

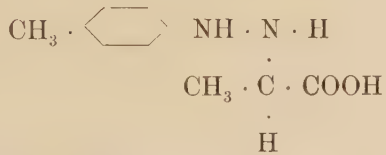
Bei letzterem Versuch, mit Fehling'scher Lösung, wurde ein schwerer, weisser anorganischer Niederschlag

abgesondert, der mit Alkohol blau, mit Wasser wieder weiss wird, in dem wohl Kupfertartrat vorliegen dürfte.

c) mit $CH_3 \cdot COONa$.

Lässt man molekulare Mengen von Mono-α-Brompropionsäure und p-Bromphenylhydrazin mit einem Überschuss von Natriumacetat (in wässriger Lösung) in alkoholischer Lösung über Nacht stehen, in ähnlicher Weise wie Lederer[1]) angibt, so war zunächst keine Abscheidung zu bemerken. Es wurde mit Na_2CO_3 alkalisch gemacht, ausgeäthert, und nun mit Essigsäure angesäuert. Es resultierte eine minimale weisse Fällung: ebenfalls symmetrische Säure, da sie mit Meta-Nitrobenzaldehyd nicht kondensierte.

5. Einwirkung von Mono-α-Brompropionsäure auf p-Tolylhydrazin.



5 g p-Tolylhydrazin ,6,3 g Mono-α-Brompropionsäure und 41,5 ccm einer doppelt n-KOH Lösung wurden in der beim p-Bromphenylhydrazin näher beschriebenen Weise zur Reaktion gebracht.

Als man zur neutralisierten Säure das Tolylhydrazin gab, erstarrte die ganze Lösung weiss. Es wurde deshalb etwas Alkohol zugegeben, der beim Erhitzen auf dem Wasserbade hellgelbe Lösung bewirkte. Damit jedoch am Schluss alkalische Reaktion vorhanden war,

1) Journ. f. prakt. Chemie 45, 87.

mussten im ganzen 46 ccm der doppelt n-KOH Lösung zugegeben werden. Nach $^1/_2$stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade (unter allmählichem Zufliessenlassen der KOH Lösung), wurde unter abermaliger Zugabe von etwas Alkohol noch $^1/_2$ Std. auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde der Alkohol weggeschafft, und nach dem Erkalten 2mal mit Aether ausgezogen, zur Entfernung eventuell noch vorhandenen unzersetzten Tolylhydrazins. Auf Ansäuern mit Essigsäure kam nun beim Stehen über Nacht ein schön weisser, reichlicher Niederschlag heraus. Der Körper, der am Lichte bald gelb wird, ist in kaltem Wasser nicht, in Na_2CO_3 leicht löslich, und kommt auf Ansäuern mit Essigsäure wieder heraus. Aus Alkohol umkrystallisiert, beginnt er bei 160° sich zu bräunen, um bei 166° unter Gasentwicklung und Aufschäumen zu schmelzen. Der rein weisse Körper krystallisiert in zu Büscheln vereinigten feinen Nädelchen und zersetzt sich bei längerem Aufbewahren, indem er in eine ölig-harzige braune Masse übergeht.

Diese Eigenschaften des Körpers und die Tatsache, dass er mit Meta-Nitrobenzaldehyd nicht kondensiert, charakterisieren ihn als die symmetrische p-Tolylhydrazinopropionsäure.

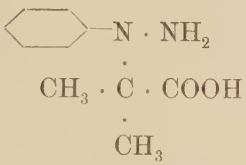
Es wird also sowohl bei der Einwirkung von p-Bromphenylhydrazin als auch von p-Tolylhydrazin auf Mono-α-Brompropionsäure die Reaktion glatt vom α- zum β-Stickstoff abgelenkt.

Da nun Busch und Meussdoerffer[1]) bei der Einwirkung von p-Bromphenylhydrazin und von p-Tolylhydrazin auf Monochloressigsäure noch die entspre-

1) Journ. f. prakt. Chemie 75, 132.

chenden asymmetrischen Hydrazinosäuren erhalten haben, wenn auch — eine Wirkung der Substitution in Parastellung — in schlechterer Ausbeute, muss man die Bildung der symmetrischen Hydrazinosäuren bei der Einwirkung von p-Bromphenylhydrazin und p-Tolylhydrazin auf Mono-α-Brompropionsäure der Vergrösserung des einwirkenden Halogensäuremoleküls um 1 Kohlenstoffatom zuschreiben, resp. dem Zusammentreffen dieses Momentes mit der Kernsubstitution.

6. Einwirkung von α-Bromisobuttersäure auf Phenylhydrazin.



a) mit KOH.

5 g α-Bromisobuttersäure, 3,23 g Phenylhydrazin und 30 ccm einer doppelt n-KOH Lösung wurden unter denselben, bereits geschilderten Bedingungen zur Reaktion gebracht, die immer eingehalten wurden, wenn mit KOH Lösung gearbeitet wurde. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Essigsäure entstand nur eine geringfügige Trübung, die sich über Nacht beim Stehen in der Kälte zu einem geringfügigen weissen Niederschlag verdichtete.

b) mit $CH_3 \cdot COONa$.

5 g α-Bromisobuttersäure, 3,23 g Phenylhydrazin und 4 g Natriumacetat (geschmolzenes), letzteres in wenig Wasser gelöst, wurden mit etwas Alkohol über

Nacht stehen gelassen. Es wurde ein Körper abgeschieden, der nach Umkrystallisieren aus Alkohol schön weiss, in 4seitigen Tafeln erhalten wurde nnd der sich bei 147°, ohne vorher zu schmelzen, plötzlich zersetzte. Er löste sich in Na_2CO_3 und gab bei der Stickstoffbestimmung eine für Phenylhydrazinoisobuttersäure stimmende Zahl:

0,1812 g Substanz gab bei 17° und 732 mm Barometerstand 23,8 ccm N.

	$C_{10}H_{14}O_2N_2$
Berechnet:	14,43 % N
Gefunden:	14,67 % N.

Dass der erhaltene Körper die asymmetrische Modifikation der Phenylhydrazinoisobuttersäure sein musste, bewies die Bildung eines wohl charakterisierten Hydrazons mit Meta-Nitrobenzaldehyd:

$$C_6H_5 \cdot N \cdot N = CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$$

$$CH_3 \cdot C \cdot COOH$$

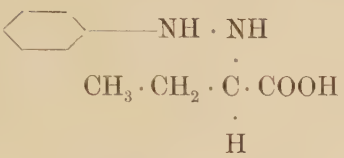
$$CH_3$$

das in sehr schönen kleinen Blättchen von gelber Farbe erhalten wurde und den Smp. 167° zeigte.

0,1674 g Substanz gab bei 18° und 749 mm Barometerstand 19 ccm N.

	$C_{17}H_{17}O_4N_3$
Berechnet:	12,84 % N
Gefunden:	12,91 % N.

7. Einwirknng von n-α-Brombuttersäure auf Phenylhydrazin.



a) mit KOH

5 g n-α-Brombuttersäure, 3,23 g Phenylhydrazin und 30 ccm einer doppelt n-KOH Lösung wurden in bekannter Weise zur Reaktion gebracht. Nach vielleicht 5 Minuten des Erhitzens auf dem Wasserbade entstand zunächst eine milchige Trübung, die sich sehr rasch in ein braunes Öl verwandelte. Auf Zusatz von etwas Alkohol trat hellgelbe Lösung ein.

Säuerte man die alkalische Lösung nach dem Erkalten mit Essigsäure an, so fiel ein weisser Niederschlag, der sehr bald gelb und beim Stehen über Nacht im Dunkeln in den oberen Portionen sogar rot wurde. Aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert, hielt sich der Körper tagelang schön weiss, er krystallisierte in Nadeln und schmolz unter Gasentwicklung bei 180°. Eine Stickstoffbestimmung des Körpers, in dem natürlich entweder die symmetrische oder die asymmetrische Phenylhydrazinobuttersäure vermutet wurde, zeigte durch eine allerdings nicht besonders gut stimmende Zahl, dass es sich tatsächlich um einen Körper der Summenformel: $C_{10}H_{14}O_2N_2$ handelt.

0,1102 g Substanz gaben bei 22° und 741 mm Barometerstand 14,7 ccm N.

$C_{10}H_{14}O_2N_2$

Berechnet: 14,43 % N

Gefunden: 14,71 % N

Die Stickstoffbestimmung wurde anscheinend dadurch beeinflusst, dass der Körper noch Phenylhydrazin eingeschlossen enthielt, das nach Versetzen mit NaOH am Geruche kenntlich war.

Dieser Übelstand wurde bei einem 2. Versuche — bei dem übrigens nach Zugabe der 30 ccm KOH-Lösung mit etwas Alkohol noch ca. $^3/_4$ St. unter Rückfluss auf dem Wasserbade erhitzt worden war — dadurch zu vermeiden gesucht, dass man den mit Essigsäure gefällten Körper, aus Alkohol umkrystallisiert, mit NaOH behandelte und dann ausätherte. Nach dem Vertreiben des in der alkalischen Lösung zurückgehaltenen Äthers fiel auf Ansäuern mit Essigsäure ein schneeweisser Niederschlag feiner Nadeln, der aus Alkohol umkrystallisiert, den Smp. 177° zeigte, und mit dem bei 180° schmelzenden identisch sein dürfte. Wie dieser löst er sich in Na_2CO_3 und kondensiert mit Meta-Nitrobenzaldehyd nicht.

Bei einem dritten Versuche gelang es endlich den Körper vollkommen rein zu erhalten.

Zur Vermeidung der Bildung oben erwähnten Öles wurde gleich im Anfang etwas Alkohol zugesetzt, der dann, nach völliger Zugabe der KOH Lösung wieder weggedampft wurde. Nach dem Erkalten der alkalischen Lösung wurde zur Entfernung überschüssigen Phenylhydrazins mit Äther ausgezogen. Beim Ansäuern mit Essigsäure fiel sofort ein weisser Niederschlag, der über Nacht sich noch vermehrte. Aus Alkohol kam der etwas gelb gewordene Körper schön weiss, in langen schmalen Blättchen heraus, aber immer noch mit KBr verunreinigt. Er wurde deshalb mit Wasser gewaschen und nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Der Körper krystallisiert in langgestreckten, rechteckigen Blättchen und schmilzt bei 168° unter Zersetzung. Er ist anscheinend sehr leicht

zersetzlich, wenigstens war beim Trocknen im Toluolbad bald Phenylhydrazingeruch bemerkbar. Er löst sich nicht in kaltem Wasser, glatt in Na_2CO_3 und kommt auf Ansäuern mit Essigsäure schön weiss wieder heraus.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte diesmal ein auf Phenylhydrazinobuttersäure gut stimmendes Resultat. 0,1712 g Substanz gaben bei 17° und 746 mm Barometerstand 21,9 ccm N.

$C_{10}H_{14}O_2N_2$

Berechnet: 14,43 % N

Gefunden: 14,57 % N.

Eine Prüfung der erhaltenen Phenylhydrazinobuttersäure mit Fehlingscher Lösung ergab jedoch, dass nicht die asymmetrische, sondern die symmetrische Modifikation vorlag. Sie wurde nämlich sehr schön reduziert, ohne Stickstoffentwicklung.

In Folge dessen waren natürlich auch alle Versuche die Phenylhydrazinosäure mit Meta-Nitrobenzaldehyd zu kondensieren, vergebens. Es wurde stets die Phenylhydrazinosäure selbst wieder erhalten.

Die so erhaltene symmetrische Phenylhydrazinobuttersäure war übrigens auf anderem Wege schon von Japp und Klingemann[1]) dargestellt worden, die für dieselbe einen Schmelzpunkt von nur 165° angeben.

Da die Möglichkeit noch vorlag, dass die asymmetrische Phenylhydrazinobuttersäure im essigsauren Filtrat sich befindet, wurden auch in dieser Richtung Kondensationsversuche mit Meta-Nitrobenzaldehyd vorgenommen. Ein wohl charakterisiertes Hydrazon konnte jedoch nicht gefasst werden, sondern nur ein ölig-harziger brauner Körper.

---

1) Ann. d. Chem. 247, 217.

Gab man z. B. zum essigsauren Filtrat eine alkoholische Lösung von Meta-Nitrobenzaldehyd in der Hitze, so trat zwar sofort jener Farbenumschlag ein, der für die Bildung eines Hydrazons sonst charakteristisch ist, aber, nachdem Na_2CO_3 zugegeben, kam mit Essigsäure nur ein dunkelrotes Harz heraus, das im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet wurde. Alle Versuche, es krystallinisch zu erhalten, verliefen negativ. Sowohl aus Alkohol, als auch aus Benzol und Petroläther kam es ölig heraus.

b) mit $CH_3 \cdot COONa$.

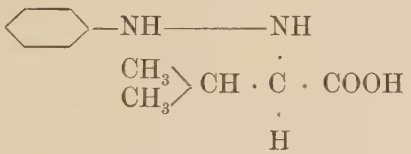
5 g n-α-Brombuttersäure, 3,23 g Phenylhydrazin und 3 g Natriumacetat schieden beim Stehen über Nacht keinen Niederschlag ab. Es wurde in Folge dessen noch $^1/_4$ St. aufs Wasserbad gesetzt, und dann mit Essigsäure angesäuert und in Eis gestellt. Zunächst kam eine harzige, weiss-gelbliche Absonderung heraus, die in Na_2CO_3 fast ganz löslich ist und mit Essigsäure wieder weiss-gelblich herauskommt. Aus Alkohol umkrystallisiert, kondensiert sie mit Meta-Nitrobenzaldehyd nicht.

Aus der Mutterlauge kam allmählich ein weisser Körper heraus, aus Alkohol umkrystallisiert, in schneeweissen Blättchen, vom Smp. 173°. Der Körper ist unlöslich in kaltem Wasser, glatt löslich in Na_2CO_3, gibt mit Fehling'scher Lösung keine Stickstoff-Entwicklung und mit Meta-Nitrobenzaldehyd kein Hydrazon, ist also abermals symmetrische Phenylhydrazinobuttersäure.

Wir haben also hier, bei der n-α-Brombuttersäure zum ersten Male die Erscheinung, dass bei der Einwirkung von Mono-α-halogencarbonsäuren auf nicht substituiertes Phenylhydrazin die Reaktion vom α- zum β-Stickstoff abgelenkt wird. Dass die von der Monobromessigsäure herauf allmählich gewachsene Grösse des ein-

wirkenden Halogensäuremoleküls als solches der Grund hiefür nicht sein kann, zeigt die Existenz der asymmetrischen Phenylhydrazinoisobuttersäure. Der Grund kann also nur in der Konfiguration des n-α-Brombuttersäuremoleküls zu suchen sein. Während die kompaktere Masse des α-Bromisobuttersäuremoleküls noch die Möglichkeit findet, am α-Stickstoff einzugreifen, scheint durch die direkte Verkettung der 4 Kohlenstoffatome dem n-α-Brombuttersäuremolekül diese Möglichkeit genommen, wodurch eben die Reaktion zum β-Stickstoff abgelenkt wird.

8. Einwirkung von Mono-α-Bromisovaleriansäure auf Phenylhydrazin.



a) mit K_2CO_3.

3 g Mono-α-Bromisovaleriansäure, 1,8 g Phenylhydrazin und 2,5 g Kaliumcarbonat, letzteres in etwas Wasser gelöst, wurden auf dem Wasserbade 1 St. lang erwärmt. Dabei trat lebhafte Kohlensäureentwicklung auf. Beim Ansäuern mit Essigsäure trat sofort weisse Trübung ein, die sich allmählich zu einem hellbraunen, harzigen Öle verdichtete, das aus Alkohol nicht wieder herauszubringen war.

Bei einem zweiten Versuche wurde das hellbraune, an den Wandungen des Kölbchens klebende Harz mit Wasser gewaschen, in sehr wenig Na_2CO_3 glatt alles gelöst, die hellbraune Lösung wieder mit Essigsäure gefällt und dabei ein braunes Öl erhalten, dessen Lösung

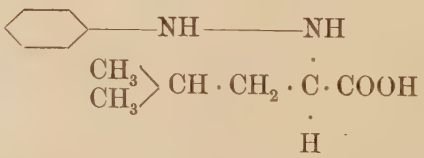
in sehr wenig absolutem Alkohol, beim Verdunsten des letzteren ganz geringfügige Krystalle ergab.

Bei einem anderen Ansatze wurde das mit Essigsäure zunächst erhaltene Öl mit Wasser gewaschen, in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 3 g Meta-Nitrobenzaldehyd in Alkohol, heiss versetzt, und auf dem Wasserbade etwas erhitzt. Dabei trat Absonderung eines rotbraunen Öles ein. Zu diesem wurde nun Na_2CO_3 gegeben, mit Essigsäure angesäuert und über Nacht vors Fenster gestellt: Absonderung eines rotbraunen Harzes, aus Alkohol nicht wieder zu erhalten, aus Äther wieder als braunes Öl kommend.

b) mit $CH_3 \cdot COONa$.

5 g Monoα--Bromisovaleriansäure, 3 g Phenylhydrazin und 3,4 g Natriumacetat, letzteres in wässriger Lösung, gaben beim Stehen über Nacht überhaupt keine Abscheidung. Nach $^5/_4$ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade hatte sich ein braunes, klebriges Öl abgeschieden, das wohl mit dem mittels KOH abgeschiedenen identisch sein, und in dem die symmetrische Phenylhydrazinoisovaleriansäure vorliegen dürfte.

9. Einwirkung von Mono-α-Bromisocapronsäure auf Phenylhydrazin.



3 g Mono-α-Bromisocapronsäure, 1,66 g Phenylhydrazin und 2,5 g K_2CO_3, letzteres in wässeriger Lösung, wurden auf dem Wasserbade erhitzt. Im Vergleich zur

Mono-α-Bromisovaleriansäure trat hier die Kohlensäureentwicklung sehr langsam ein, weshalb auch $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade belassen wurde.

Beim Ansäuern mit Essigsäure trat auch hier sofort weisse Trübung ein, die sich allmählich zu einem gelben, klebenden Harze verdichtete. Es wurde mit Wasser gewaschen, worauf sich alles in Na_2CO_3 löste. Mit Essigsäure konnte aber nur wiederum das gelbe Harz erhalten werden. Man löste nun in sehr wenig absolutem Alkohol und versuchte durch Zugabe von ein paar Tropfen Äther und Schräglegen des Reagensglases das Harz krystallinisch zu bekommen, jedoch vergebens. Beim Versuch, eine alkoholische Lösung des Harzes mit einer heissen alkoholischen Lösung von Meta-Nitrobenzaldehyd zu versetzen, resultierte, nachdem noch etwas auf dem Wasserbade erwärmt worden war, mit etwas Wasser ein rotbraunes Öl. Gab man hiezu Na_2CO_3 und säuerte mit Essigsäure an, so trat sofort dicke, weisse Trübung ein und beim Stehen über Nacht in der Kälte Abscheidung eines minimalen gelblichen Niederschlages, der auf dem Filter beim Trocknen verharzte.

Es liegen also hier bei der Mono-α-Bromisocapronsäure die Verhältnisse ähnlich, wie bei der Mono-α-Bromisovaleriansäure: anscheinend Bildung der symmetrischen Modifikation der entsprechenden Phenylhydrazinosäure, von ölig-harziger Konsistenz. Vielleicht wird bei der Mono-α-Bromisocapronsäure auch etwas asymmetrische Phenylhydrazinosäure mitgebildet.

10. Einwirkung von β-Jodpropionsäure auf Phenylhydrazin.

a) mit K_2CO_3.

5 g β-Jodpropionsäure, 3 g Phenylhydrazin und 4 g Kaliumcarbonat wurden in bekannter Weise zur Reaktion

gebracht. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Essigsäure zeigte sich, dass überhaupt keine Reaktion eingetreten war. Auf Zugabe von Meta-Nitrobenzaldehyd wurde Meta-Nitrobenzalphenylhydrazon vom Smp. 120° erhalten, ein Zeichen, dass das Phenylhydrazin noch unverändert vorhanden war.

b) mit KOH.

Auch bei Anwendung von KOH konnte der Eintritt einer Reaktion nicht bemerkt werden.

c) mit Pyridin.

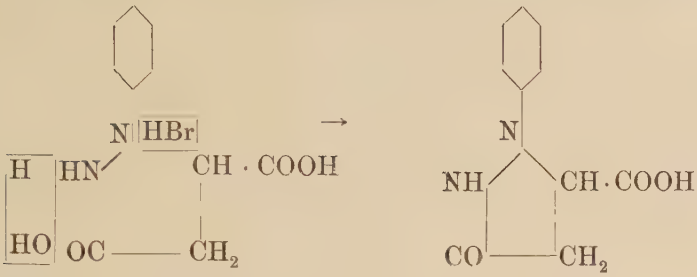
Bei diesem Versuch, wobei 4 Stunden im Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt wurde, resultierte ein durch das Pyridin verschmierter Körper.

d) mit K_2CO_3 im Rohr.

1 g β-Jodpropionsäure, 0,55 g Phenylhydrazin und 0,7 g Kaliumcarbonat wurden mit soviel Wasser, dass das Kaliumcarbonat gelöst war, und mit 5 ccm Alkohol im Rohr 4 Stunden bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Darauf wurde der Alkohol verjagt und mit Äther durchgeschüttelt, wobei eine eigentümliche, lackmusähnliche Färbung eintrat. Mit Essigsäure angesäuert, war nach 24 Stunden ein dunkelbraunes Öl abgeschieden, das in Äther ging. Aus der mit Na_2SO_4 getrockneten ätherischen Lösung des Öles, hinterblieb beim Verdunsten des Äthers ein Rückstand, der sich zum Teil in Na_2CO_3 löste. Aus der mit Essigsäure angesäuerten alkalischen Lösung schieden sich jedoch nur Spuren eines weissen Körpers wieder ab.

Warum in diesem Falle das negative Resultat der Untersuchung besonders überraschte, wurde bereits im theoretischen Teil des Näheren auseinandergesetzt.

11. Einwirkung von Brombernsteinsäure auf Phenylhydrazin.



a) mit K_2CO_3.

5 g Monobrombernsteinsäure, 2,7 g Phenylhydrazin und 5,25 g Kaliumcarbonat, letzteres in wenig Wasser gelöst, wurden mit etwas Alkohol $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Die alkalisch reagierende Lösung wurde nach dem Wegschaffen des Alkohols mit Essigsäure angesäuert, worauf bald, namentlich beim Stehen in Eiswasser, ein weisser Niederschlag herauskam, der sich allmählich gelblich färbte.

Der nach längerer Zeit dunkelrosa gewordene Niederschlag wurde nach 2maligem Umkrystallisieren aus Alkohol in schönen weissen 4seitigen Tafeln vom Smp. 175° erhalten, d. h. der Körper bräunt sich kurz vor 175°, um dann bei 175° unter lebhaftester Gasentwicklung zu schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab eine Zahl, nach der der Körper keine Phenylhydrazinobernsteinsäure sein konnte.

0,0715 g Substanz gaben bei 20° und 739 mm Barometerstand 11,7 ccm Stickstoff = 18,06 % N, während Phenylhydrazinobernsteinsäure einen Stickstoffgehalt von 14,58 % besitzt.

b) mit KOH.

5 g Monobrombernsteinsäure, 2,74 g Phenylhydrazin und 38 ccm einer doppelt n-KOH-Lösung wurden in bekannter, z. B. auch bei Mono-α-brompropionsäure angegebener Weise zur Reaktion gebracht.

Die resultierende alkalische Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert und einige Zeit in Eiswasser gestellt. Es wurde ein schöner weisser Niederschlag abgesondert, der aus Alkohol in weissen Tafeln herauskam und sich sehr gut hielt. Nach ungefähr 8 Tagen erst färbte er sich schwach rosa. Der Schmelzpunkt wurde diesmal bei 179° gefunden; bei 170° färbt sich der Körper gelblich, dann braun, um bei 179° unter Gasentwicklung sich plötzlich zu zersetzen.

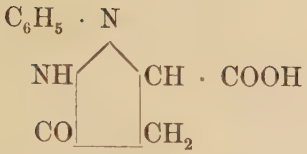
Eine Stickstoffbestimmung gab wieder annähernd denselben Wert, den wir schon das erstemal gefunden, also weit entfernt von dem Wert der Phenylhydrazinobernsteinsäure.

0,1092 g Substanz gaben bei 20° und 741 mm Barometerstand 17,4 ccm Stickstoff = 17,75 % N.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung des Körpers ergab: 0,1369 g Substanz gaben 0,3004 g CO_2 und 0,0728 g H_2O also 5,9 % H und 59,84 % C.

Diese Zahlen stimmen nun, ebenso wie die erhaltene Stickstoffzahl für Phenylhydrazinobernsteinsäure absolut nicht.

Auch für den Körper, der durch Wasseraustritt und Ringschluss aus der asymmetrischen Phenylhydrazinobernsteinsäure entstehen kann, das 1 Phenyl- 5 carbonsäure-3 pyrazolidon:



stimmen die Analysenzahlen nicht.

Gut stimmen die Zahlen aber — mit Ausnahme des Kohlenstoffs — für einen Körper, der das Phenylhydrazinsalz obigen Pyrazolidons darstellt:

$C_{16}H_{18}O_3N_4$

Berechnet:	C 61,14	H 5,73	N 17,83
Gefunden:	C 59,84	H 5,9	N 17,75 u. 18,06.

Diese Annahme, dass man es hier mit dem Phenylhydrazinsalz des 1-Phenyl-5-carbonsäure-3-pyrazolidons zu tun hat, findet eine weitere experimentelle Unterstützung durch die Tatsache, dass aus dem Körper durch NaOH Phenylhydrazin abgeschieden wird, das einesteils an dem Geruch zu erkennen ist, andernteils mit Benzaldehyd als Benzaldehydphenylhydrazon vom Smp. 152° nachgewiesen werden konnte.

Fernerhin löst sich der Körper glatt in Na_2CO_3, kann dann aber mit Essigsäure oder Salzsäure nicht wieder zur Abscheidung gebracht werden.

Bei der Behandlung mit alkoholischem Kali, bildet sich auf Zugabe von Äther ein weisser Niederschlag, der über Nacht rötlich violett wird und sich in schönen, kleinen Prismen absetzt.

Mit viel Natronlauge und einem Stückchen festen NaOH scheiden sich über Nacht ebenfalls dicke, weisse Krystalle ab.

Es wurden nun verschiedene Versuche unternommen, durch Behandeln des Körpers mit NaOH und Ausäthern zunächst das Phenylhydrazin zu entfernen, um so nun zu dem Pyrazolidon selbst zu gelangen.

Es konnte aber weder beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Essigsäure oder Salzsäure, noch beim Ausäthern dieser sauren Lösungen irgend ein Körper erhalten werden.

Es wurde deshalb bei neuen Versuchen mit KOH die Bildung des Phenylhydrazinsalzes des Pyrazolidons von vorneherein dadurch zu vermeiden gesucht, dass man vor dem Ansäuern 2 mal mit Äther zur Entfernung des unzersetzten Phenylhydrazins extrahierte. Aus den angesäuerten Lösungen konnte dann aber nie etwas erhalten werden. Aus dem ätherischen Auszug wurde einmal ein weisser organischer Körper abgesondert, der beim Versetzen mit NaOH deutlichen Phenylhydrazingeruch gab, sich in Wasser löste und daraus umkrystallisiert einen Smp. von 208° zeigte, also anscheinend aus bromwasserstoffsaurem Phenylhydrazin bestand. Neben diesem war jedenfalls noch das Pyrazolidon in dem ätherischen Auszug enthalten.

c) mit $CH_3 \cdot COONa$.

5 g Monobrombernsteinsäure, 2,74 g Phenylhydrazin und 3,12 g Natriumacetat wurden in der Weise auf einander einwirken lassen, dass man zunächst die wässerige Natriumacetatlösung zur Monobrombernsteinsäure gab. Beim Hinzufügen des Phenylhydrazins zu dieser Lösung schieden sich nun sofort grosse weisse Krystalle ab, die beim Stehen der Lösung jedoch bald wieder verschwanden. Statt dessen wurde allmählich ein feiner weisser Niederschlag abgesondert, der nach 20 stündigem Stehen eine weisse Paste darstellte. Er wurde abgesaugt, in wenig Wasser gelöst, (starker Phenylhydrazingeruch) zur vollständigen Lösung leicht erwärmt und ein paar Tropfen NaOH zugesetzt. Dann wurde mit HCl angesäuert und 3 mal mit je 20 ccm Äther ausgezogen.

Es scheiden sich nun ziemlich viel weisse Krystalle im wasserlöslichen Teil, eigentümlicherweise aber auch in der Ätherlösung ab. Beide scheinen identisch zu sein, denn sie zeigen gleichen Schmelzpunkt, der nach 2 maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 173° gefunden wird; d. h. nach vorheriger Braunfärbung tritt bei 173° unter stürmischer Gasentwicklung Zersetzung ein. Beim Versetzen mit einem Tropfen NaOH tritt vollständige Lösung ein, beim Ansäuern wird nichts wieder erhalten. Es liegt also hier anscheinend wiederum das Phenylhydrazinsalz des 1-Phenyl-5-carbonsäure-3-pyrazolidons vor.

II. Abschnitt.

Darstellung von Dichloracetanilid.

$CHCl_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$

Es wurde im grossen und ganzen nach den Angaben von Cech[1]) gearbeitet. Zunächst wurde aus Dichloressigsäure und Anilin in wässriger Lösung das in schönen, seidenglänzenden Nadeln krystallisierende dichloressigsaure Anilin dargestellt. Nun wurden 21 g dichloressigsaures Anilin und 42 g P_2O_5 4 Stunden in einem Kölbchen auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde die gelblichgrüne Masse, die oben etwas grau geworden war, mit Wasser übergossen. Hiebei trat natürlich starke Wärmeentwicklung auf, ausserdem wurde ein brauner, harziger Körper abgesondert, der abgesaugt wurde. Er wurde in wenig Alkohol gelöst und die Lösung filtriert. Teilweise kam nun schon aus der alkoholischen Lösung

1) Ber. 10, 1265.

das Dichloracetanilid schön weiss in Nadeln vom Smp. 115° heraus, teilweise wurde es aus der alkoholischen Lösung mit Wasser in Flocken herausgedrückt. Nun wurde in sehr wenig Benzol gelöst und mit Petroläther der Körper vom Smp. 118° erhalten, den auch Cech angibt.

Einwirkung von Dichloracetanilid auf Phenylhydrazin.

a) mit K_2CO_3.

2 g Dichloracetanilid, 1,05 g Phenylhydrazin und 1,35 g Kaliumcarbonat wurden so zur Reaktion gebracht, dass man zur alkoholischen Lösung des Chlorids die wässrige des Kaliumcarbonats und dann das Phenylhydrazin gab. Beim Stehen über Nacht hatte sich ein weisser Niederschlag abgeschieden, der sich als unverändertes Dichloracetanilid erwies. Man erhitzte nun die gesamte alkoholische Suspension $^3/_4$ Std. auf dem Wasserbade, wobei unter sehr geringer CO_2 Entwicklung hellbraune Lösung eintrat. Mit Wasser fiel daraus ein weissgelblicher Körper, der halogenhaltig war und zwischen 100—110° schmolz. Auch nach tagelangem Stehen konnte nur unverändertes Dichloracetanilid konstatiert werden.

b) mit Pyridin.

Es konnte ebenfalls der Eintritt einer Reaktion nicht beobachtet werden.

c) mit 3 Mol. Phenylhydrazin.

1 g Dichloracetanilid und 1,6 g Phenylhydrazin wurden auf dem Wasserbade 2 Stunden lang zusammen erhitzt. Beim Ausziehen der Schmelze mit Alkohol hinterblieb ein weisser Rückstand: NH_4Cl.

Der alkoholische Auszug gab mit Essigsäure und Wasser ein braunes Öl und einen weissen, silberglänzen-

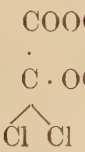
den Körper vom Smp. 110°, also unverändertes, verunreinigtes Dichloracetanilid.

Die mit Na_2SO_4 getrocknete ätherische Lösung des Öles hinterliess eine Schmiere.

Mit alkoholischer Salzsäure gab das Öl ein dunkleres, öliges Produkt, das mit Wasser anscheinend wieder zerlegt wurde, denn es entstand eine an den Wandungen klebende, braune, harzige Masse, die nicht zum Krystallisieren zu bringen war.

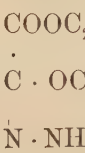
Nach diesen negativen Resultaten wurde die Arbeit in dieser Richtung eingestellt.

Darstellung von Dichlorglycolsäurediäthylester.



Zunächst wurde nach der von Schatzky verbesserten Löwig'schen Methode[1]) der Diaethyloxalsäureester dargestellt. Aus diesem wurde dann mit PCl_5 nach den Angaben von Anschütz[2]) der Dichlorglycolsäurediäthylester gewonnen. Zum Teil wurde der Ester auch, wie der später verarbeitete Dichlorglycolsäuredimethylester von Kahlbaum bezogen.

Einwirkung von Dichlorglycolsäurediaethylester auf Phenylhydrazin.



1) Journ. f. prakt. Chem. [2] 34, 500.

2) Ann. d. Chem. 254, 20.

5 g Ester und 8 g Phenylhydrazin (frisch destilliert, 3 Mol.) wurden mit ca. 80 ccm absoluten Äthers nach den Angaben von Anschütz[1]) stehen gelassen. Bei Zugabe des Phenylhydrazins war sofort milchige Trübung eingetreten. Bald darauf wurde die Flüssigkeit gelb unter Abscheidung von weissem, salzsaurem Phenylhydrazin. Letztere ist jedoch äusserst geringfügig und wird auch durch mehrtägiges Stehen im Dunkeln nicht vermehrt.

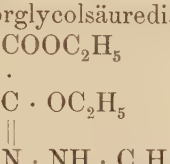
Es wurde infolge dessen versucht, die Anschütz'sche Methode zu verbessern.

Nachdem Versuche, die Reaktion bei Anwesenheit von Kaliumcarbonat oder Pyridin verlaufen zu lassen, ebenfalls kein günstiges Resultat gezeitigt hatten, — mit Pyridin war wenigstens ein gut aussehender Körper vom Smp. 120° entstanden — wurden die besten Resultate, sowohl in Bezug auf Ausbeute, wie auf Reinheit, mit einer Methode erzielt, die erst später beim Arbeiten mit dem entsprechenden Methylester aufgefunden wurde, und auch dort ausführlicher sich beschrieben findet.

18,6 g Ester, 10 g Phenylhydrazin und 20 g Natriumacetat wurden in der beim Methylester näher beschriebenen Weise zur Reaktion gebracht. Hier wurde jedoch nur in wässeriger Lösung, ohne Alkohol, gearbeitet, was das Entstehen öliger Verunreinigungen zur Folge hatte, die beim Methylester vermieden wurden. Es schied sich zunächst ein fester, gelbroter Körper, und dann allmählich ein braunes Öl, das auch bei Eiszugabe nicht fest wurde, ab. Nachdem man etwas in der Kälte stehen gelassen, wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Äther

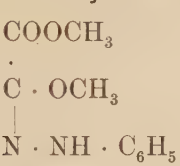
1) Ann. der Chem. 306, 14 gibt Anschütz eine Darstellungsmethode für das Phenylhydrazon des Dichlorglycolsäuredimethylesters an.

dann fast ganz abdestilliert. Es schied sich nun ein gelbroter Körper ab, der noch Öl eingeschlossen enthielt. Durch Streichen auf Ton wurde das Öl möglichst entfernt und ein schön hellgelber Körper erhalten. Aus Alkohol kommt derselbe in sehr schönen 4kantigen Tafeln vom Smp. 120° heraus. In ihm dürfte das Phenylhydrazon des Dichlorglycolsäurediaethylesters:



vorliegen. Da jedoch die Ausbeute sehr zu wünschen liess, habe ich mich dem Methylester zugewandt.

Einwirkung von Dichlorglycolsäuredimethylester auf Phenylhydrazin.



Wie bereits erwähnt, hat dieses Kondensationsprodukt zwischen Dichlorglycolsäuredimethylester und Phenylhydrazin bereits Anschütz[1]) erhalten. Seine Methode, die auch hier beim Methylester wieder zunächst versucht wurde, befriedigte jedoch sowohl in Bezug auf Ausbeute, wie auf Reinheit des dargestellten Produktes nicht, obwohl die Einwirkung besser zu verlaufen scheint, wie beim Aethylester. Nach zahlreichen Versuchen unter vielfach geänderten Versuchsbedingungen ergab folgende Methode das beste Resultat in jeder Hinsicht:

10 g Phenylhydrazin, 16 g Ester und 20 g Natriumacetat wurden in der Weise zur Reaktion gebracht,

1) Ann. d. Chem. 306, 14.

dass das Natriumacetat, in möglichst wenig Wasser gelöst, zunächst zum Phenylhydrazin in ein hohes Becherglas gegeben wird. Es tritt zunächst Erstarrung ein. Man gibt nun Wasser und ca. 120 ccm Alkohol zu, letzteren um die Bildung schwarzer, harziger Produkte zu vermeiden, die man beim Arbeiten in ausschliesslich wässriger Lösung miterhält. Nun lässt man den Ester langsam innerhalb 1 Stunde aus einem Tropftrichter zu der turbinierten alkoholisch-wässrigen Lösung von Natriumacetat und Phenylhydrazin zutropfen. Das Becherglas, in dem die Reaktion vorgenommen wird, stellt man dabei in Eiswasser. Allmählich scheidet sich dann ein rein gelber krystalliner Körper ab, der abgesaugt wird. Lässt man zum Filtrat unter Eiskühlung Wasser zutropfen, so wird jetzt keine krystalline, sondern eine ölig harzige, am Boden des Becherglases klebende Masse abgesondert, aus deren alkoholischer Lösung nichts mehr herauszubringen ist.

Der krystalline gelbe Körper kommt aus Alkohol in schönen hellgelben tafelförmigen Krystallen, die den auch von Anschütz angegebenen Smp. 126° zeigen.

Die Identität des erhaltenen Körpers mit dem Anschütz'schen wurde ferner dargetan durch die eintretende Blaufärbung mit konz. H_2SO_4 [1]) und eine Stickstoffbestimmung.

0,2298 g Substanz gaben bei 21° und 750 mm Barometerstand 27,5 ccm Stickstoff.

	$C_{10}H_{12}O_3N_2$
Berechnet:	13,46 % N
Gefunden:	13,43 % N.

1) Ann. d. Chem. 306, 14.

Aus der alkoholischen Mutterlauge dieses Körpers vom Smp. 126° kommt auffälligerweise noch ein ganz anderer, intensiv gelber Körper in sehr schönen seidenglänzenden Nadeln, die etwas verfilzt sind, heraus. In ihm liegt jedenfalls die zweite Form des Hydrazons vor.

Verseifung des Phenylhydrazons des Dichlorglycolsäuredimethylesters.

Verschiedene Versuche das Phenylhydrazon des Dichlorglycolsäuredimethylesters zu verseifen, zeigten, dass man hiebei äusserst vorsichtig zu Werke gehen muss. Am besten bewährte sich folgende Arbeitsweise:

In einer Porzellanreibschale wurde 1 g des Phenylhydrazons mit wenig verdünntem alkoholischem Kali übergossen und mit dem Pistill vorsichtig zerrieben. Die Flüssigkeit färbte sich hiebei rötlich. Dann wurde in einem Reagensglase solange gelinde erwärmt (25°—30°), bis auf Wasserzusatz keine Trübung mehr entstand. Nachdem man in Eiswasser gekühlt hatte, wurde zunächst mit Essigsäure neutralisiert und dann einige Tropfen Salzsäure zugegeben. Nun wurde die Säure in schön krystalliner Form abgeschieden. Der hellrosa Körper wurde abgesaugt, auf Ton gestrichen und über Nacht im Exsikkator getrocknet. Er löst sich sehr leicht in Aether und wird hieraus mit Petrolaether in sehr schönen Krystallen, die die Form des Benzolschemas zeigen, wieder abgeschieden. Zwischen 92° und 93° zersetzt sich der Körper plötzlich, ohne vorher zu schmelzen, unter stürmischer Gasentwicklung. Rohausbeute 0,55 g, umkrystallisiert: 0,3 g. Völlig trocken ist der Körper gelblichweiss und lieferte bei der Stickstoffbestimmung eine Zahl, welche zeigte, dass nur eine

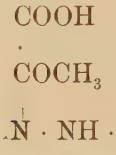
Methylgruppe abgespalten, also Methylglyoxylsäurephenylhydrazon erhalten worden war:

0,1239 g Substanz gaben bei 17° und 742 mm Barometerstand 15,9 ccm N.

$C_9H_{10}O_3N_2$

Berechnet: 14,43 % N

Gefunden: 14,53 % N.



Mit Wasser spaltet diese Hydrazonsäure sehr leicht Phenylhydrazin ab, was als Benzalphenylhydrazon nachweisbar war. Sie löst sich ferner glatt in Na_2CO_3 Lösung, kommt aber mit Essigsäure nicht wieder heraus.

Eigentümlich ist ihr Verhalten beim Erhitzen in Benzol. Schon bei gelindem Erhitzen tritt stürmische Gasentwicklung auf und es scheiden sich harzige, dunkelbraune Tropfen ab. Dampft man das Benzol weg, so hinterbleibt eine zähe, harzige, dunkelrote Masse. Behandelt man diese mit Wasserdampf, so geht kein Phenylhydrazin über; wenigstens konnte in dem Übergegangenen mit Benzaldehyd keine Kondensation bewirkt werden.

Da nun angenommen wurde, dass das entweichende Gas Stickstoff ist, sollte ein Einblick in die obwaltenden Verhältnisse dadurch verschafft werden, dass man das aus einer abgewogenen Menge der Hydrazonsäure entweichende Gas quantitativ in einem mit KOH Lösung gefüllten Azotometer auffing. Zu diesem Zwecke wurde versucht, die Zersetzung des Körpers in einer Kohlensäureatmosphäre zunächst bei Wasserbadtemperatur vorzunehmen. Doch weder unter diesen Bedingungen noch

beim Erhitzen mit der freien Flamme konnte eine Stickstoffentwicklung bemerkt werden.

Das entweichende Gas dürfte demnach Kohlensäure gewesen sein, die von der Kalilauge absorbiert wurde.

Die Weiterverarbeitung der Hydrazonsäure wurde aufgegeben, weil weder eine zweite Form beobachtet wurde, noch ihre ausserordentliche Empfindlichkeit dies ratsam erscheinen liess.

Versuche zur Darstellung des Silbersalzes des Dibenzoylphenylhydrazins.

$$C_6H_5 \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_5$$
$$\cdot$$
$$N = C \cdot C_6H_5$$
$$\cdot$$
$$OAg$$

Nachdem sich gleich im Anfang gezeigt hatte, dass das Silbersalz aus Dibenzoylphenylhydrazin und frisch gefälltem Ag_2O weder in alkoholischer noch in Aceton-Lösung zu erhalten war, wurde versucht, über das Kaliumsalz zu ihm zu gelangen. Aber auch auf diesem Wege konnte trotz zahlreicher Versuche eine Isolierung reinen Silbersalzes nie erreicht werden. Das Silbersalz des Dibenzoylphenylhydrazins resultierte stets, mit mehr oder weniger unverändertem Dibenzoylphenylhydrazin verunreinigt.

Nach zahlreichen Versuchen hat sich folgende Darstellungsweise am besten bewährt.

5,5 g Dibenzoylphenylhydrazin, 16 ccm n-KOH Lösung und 16 ccm n-$AgNO_3$ Lösung wurden in folgender Weise zur Reaktion gebracht. Zu der absolut alkoholischen Lösung des Dibenzoylphenylhydrazins resp. dessen Suspension in ca. 60 ccm Alkohol (es wurden

0,5 g Dibenzoylphenylhydrazin in Überschuss genommen, um so das Vorhandensein von freier KOH zu vermeiden) werden langsam unter stetem Umschütteln die 16 ccm KOH Lösung aus einer Bürette zutropfen lassen. Am Schluss der KOH Zugabe ist nur wenig unverändertes und daher ungelöstes Dibenzoylphenylhydrazin mehr vorhanden, von dem abfiltriert wird. Dann wird zur vollkommen klaren Lösung tropfenweise die $AgNO_3$ Lösung zufliessen lassen, die anfangs bei jedem Tropfen einen weissen Niederschlag erzeugt, der momentan wieder in Lösung geht. Allmählich färbt sich die Flüssigkeit immer dunkler, am Schlusse ist sie ganz schwarz. Nach völliger Zugabe der $AgNO_3$ Lösung lässt man etwas im Dunkeln stehen und filtriert dann von dem schwarzen Ag_2O Rückstand ab. Im Filtrat erhält man dann mit Wasser einen weissen Niederschlag des stark mit unverändertem Dibenzoylphenylhydrazin verunreinigten Silbersalzes, das sich am Licht allmählich dunkel färbt und nach dem Trocknen über Nacht im Exsikkator etwa 5 g ergibt.

0,6069 g Substanz gaben 0,137 g Ag.

$C_{20}H_{15}O_2N_2$

Berechnet: 25,53 % Ag

Gefunden: 22,57 % Ag.

Manchmal scheidet sich das Silbersalz nach Zugabe von Wasser auch bei längerem Stehen im Dunkeln nur schlecht oder gar nicht ab. Die Flüssigkeit bleibt dann milchig getrübt. Hieraus kann jedoch das Silbersalz durch längeres Schütteln auf der Schüttelmaschine in filtrierbarer Form gewonnen werden.

Einwirkung von Jodmethyl auf Dibenzoylphenylhydrazinsilber.

Trotz mehrfacher Variation der Versuchsbedingungen konnte nur der am N methylierte Körper, den schon Tafel [1]), allerdings aus dem Alkalisalz erhalten hatte, gewonnen werden.

a) in alkoholischer Lösung.

6 g Dibenzoylphenylhydrazin, 8 ccm $\frac{2}{n}$ KOH Lösung, 8 ccm $\frac{2}{n}$ $AgNO_3$ Lösung und Jodmethyl im Überschuss (2,24 ber.) wurden in zusammen ca. 50 ccm gewöhnlichem Alkohol so zur Reaktion gebracht, dass man zunächst verfährt, wie zur Darstellung des Silbersalzes. Am Schluss wird jedoch jenes nicht mit Wasser gefällt und isoliert, sondern direkt zum Filtrat vom Ag_2O das überschüssige Jodmethyl zugegeben. Anscheinend tritt sofort Reaktion ein, wenigstens wird ein Niederschlag abgesondert. Man liess nun im Dunkeln 3 Tage stehen. Dann wurde abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, und zum Filtrat etwas Wasser gegeben. Es erfolgte Abscheidung eines glänzenden, krystallinen, schwach gelblichen Niederschlages, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde. In der Kälte kamen nach einiger Zeit derbe weisse Tafeln, vierkantig, vom Smp. 145° heraus. Der Körper dürfte identisch sein mit dem von Tafel [2]) bereits erhaltenen N substituierten Dibenzoylmethylphenylhydrazin:

$$C_6H_5 \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_5$$
$$\cdot$$
$$CH_3 \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_5$$

1) Ber. 18, 1741.
2) Ber. 18, 1741.

denn sowohl Schmelzpunkt als auch Löslichkeitsverhältnisse der beiden Körper sind gleich.

Aus der Mutterlauge kamen über Nacht weisse krystalline Nadeln vom Smp. 152° heraus: Monobenzoylmethylphenylhydrazin. Unter den hier gewählten Bedingungen entstehen also dieselben beiden Körper, die bereits Tafel bei der Methylierung des Natriumsalzes des Dibenzoylphenylhydrazins erhalten hatte.

b) in ätherischer Lösung.

4 g Dibenzoylphenylhydrazinsilber und 2 g Jodmethyl wurden in absolut aetherischer Lösung 3 Tage im Dunkeln stehen lassen. Dann wurde filtriert, mit Aether gewaschen. Die aetherische Lösung gibt mit alkoholischer Salzsäure kurz nach der Zugabe, aber nicht momentan, einen weissen Niederschlag, der in der Kälte äusserst leicht in Alkohol geht. Beim Abdestillieren des Aethers hinterblieb ein hellbraunes Öl, das sehr spärliche Krystalle abschied. Beim Verreiben mit etwas Alkohol wurde es jedoch krystallin und zeigte einen undeutlichen Smp. 125°—130°. Der Körper geht fast ganz in Aether, bei dessen Verdunsten derbe, weisse, langgestreckte Tafeln hinterbleiben, die einen Schmelzpunkt von 145° zeigen, also wiederum am N methyliertes Dibenzoylphenylhydrazin darstellen.

Aus der alkoholischen Mutterlauge des Körpers, der beim Verreiben des zunächst erhaltenen Öles mit Alkohol erhalten worden war, kam mit Wasser ein anderer weisser Körper in derben, rautenförmigen Krystallen vom Smp. 111° (aus Alkohol) heraus.

Der Körper, der leider nur in sehr geringer Ausbeute erhalten worden war, geht in der Kälte sehr leicht in Aether, gibt mit alkoholischer Salzsäure einen weissen

Niederschlag, allerdings nicht momentan, sondern erst nach einiger Zeit, und dürfte wohl das am O methylierte Dibenzoylphenylhydrazin darstellen.

c) in benzolischer Lösung.

5 g Dibenzoylphenylhydrazinsilber wurden mit 3 g Jodmethyl in einem Kölbchen unter dem Druck einer Quecksilbersäule 1 Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem aus einer abfiltrierten und gekühlten Probe lediglich Dibenzoylphenylhydrazin vom Smp. 178° herausgekommen war, wurde am nächsten Tage nochmals 3 Stunden unter Druck erhitzt. Das Resultat war abermals dasselbe: Abscheidung von Dibenzoylphenylhydrazin beim Abkühlen der heissen benzolischen Lösung.

Die gesamte Benzollösung wurde nun filtriert und das rotbraune Filtrat mit alkoholischer Salzsäure versetzt. Es wurde ein weisser Niederschlag abgesondert. Über Nacht wurde die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit kirschrot und auch der Niederschlag war etwas gefärbt. Abgesaugt, ergab er ca. 1 g, wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit absolutem Aether in krystalliner Form, weiss, mit einem schwach Lilaton, silberglänzend herausgedrückt: 0,3 g.

Beim Behandeln mit Wasser ging der Körper teilweise in Lösung, teilweise wurde er unter Abscheidung eines hellbraunen, harzigen Körpers zersetzt. Die weisse krystalline Fällung, die aus der wässrigen Lösung mit Na_2CO_3 erhalten werden konnte, wurde durch wenig NaOH noch vermehrt. Es wurden Blättchen erhalten, die noch ölig verunreinigt waren. Wegen der geringen Menge konnte nicht umkrystallisiert werden. Der Körper erweichte bei 58° und zeigte wegen der Verunrei-

nigung keinen deutlichen Schmelzpunkt. Vielleicht liegt in ihm α-Benzoylphenylhydrazin vor, das bei 70° schmilzt. Dies würde dafür sprechen, dass zuerst das am O methylierte Dibenzoylphenylhydrazin entstanden war, aus dem dann durch die Salzsäure Benzoesäure einerseits und α-Benzoylphenylhydrazin andrerseits entstanden wäre. Für eine derartige Spaltung würde auch der Umstand sprechen, dass mit alkoholischer Salzsäure nicht momentan, sondern erst nach einiger Zeit ein Niederschlag entsteht.

Bei einem anderen, ähnlichen Ansatz von Dibenzoylphenylhydrazinsilber und Jodmethyl in benzolischer Lösung wurden wenig weisse Krystalle des am N substituierten Dibenzoylphenylhydrazins vom Smp. 145° erhalten.

Da sich bei all diesen Versuchen gezeigt hatte, dass sich das am O methylierte Dibenzoylphenylhydrazin kaum oder nur sehr umständlich und zeitraubend erhalten liess, wurde von weiterem Arbeiten in dieser Richtung abgesehen.

Da mir nun im Laufe dieser Untersuchungen Zweifel aufgestiegen waren an der Einwirkung von KOH auf Dibenzoylphenylhydrazin überhaupt, so liess ich 5,5 g Dibenzoylphenylhydrazin mit 0,88 g KOH, letzteres in sehr wenig Wasser gelöst, in zusammen 50—60 ccm Alkohol 8 Tage stehen. Aus der gelben Lösung waren zwar in bedeutender Menge feine, weisse, glänzende Nädelchen auskrystallisiert, dieselben erwiesen sich jedoch als unverändertes Dibenzoylphenylhydrazin vom Smp. 177°. Da die Abscheidung, wie gesagt, eine beträchtliche ist, so sind auch die schlechten Ausbeuten beim Arbeiten mit dem Silbersalz nicht zu verwundern.

Darstellung von Phenacylanilid

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N < \begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Der Körper wurde nach den Angaben von Bischler[1]) aus Phenacylbromid und Anilin gewonnen. Der Schmelzpunkt wurde bei 98° gefunden, während Möhlau 93° angibt.

Einwirkung von Phenacylanilid auf Phenylhydrazin.

a) in Alkohol.

Werden die beiden Komponenten in Alkohol, der mit Essigsäure versetzt ist, kürzere oder längere Zeit erhitzt, so erhält man eine gelbliche Lösung, aus der sich ein sehr flüssiges Öl abscheidet, das nicht krystallin zu erhalten ist. Das Reaktionsprodukt färbt sich immer dunkler, schliesslich braunrot, und lässt nach einiger Zeit Carbylamingeruch wahrnehmen.

Versetzt man die essigsaure Lösung, nach kurzem Aufkochen mit viel Wasser, so resultiert ein Öl, das in Aether geht. Die eine Hälfte der getrockneten ätherischen Lösung wurde mit alkoholischer Salzsäure versetzt und gab salzsaures Anilin, die andere Hälfte wurde fast ganz eingeengt. Mit Gasolin wurden dann minimale Spuren von gelben Krystallen erhalten.

Kocht man in absolutem Alkohol, ohne jede Säure einmal auf, so wird unverändertes Phenacylanilid wieder erhalten.

b) in Eisessig.

0,5 g Phenacylanilid und 0,25 g Phenylhydrazin gaben beim Erwärmen in Eisessig eine braunrote Lö-

1) Ber. 25, 2865.

sung. Auf Wasserzugabe wird ein braunrotes, dickflüssiges Öl abgeschieden. Sowohl aus dessen alkoholischer Lösung, als auch aus der vom Öl abgegossenen Flüssigkeit mit Wasser werden minimale gelbe Krystalle erhalten. Versuche mit der berechneten Menge salzsauren Phenylhydrazins und Natriumacetat ergaben das gleiche Resultat.

Im allgemeinen wurden also bei der Einwirkung von Phenacylanilid auf Phenylhydrazin stets mehr oder weniger gelbbraune Öltropfen erhalten, selten minimale Mengen krystallinischer Substanz.

Einwirkung von Phenacylanilid auf Semicarbazid.

1 g Phenacylanilid, 0,53 g salzsaures Semicarbazid und 0,4 g Natriumacetat, letzteres in wenig Wasser gelöst, wurden in alkoholischer Lösung bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Eine genommene Probe zeigte, dass noch keine Reaktion eingetreten war. Es wurde nun auf dem Wasserbade unter Rückfluss $^1/_2$ Stunde erhitzt. Die Lösung färbte sich allmählich braun. Beim Versetzen mit Wasser wurde sehr wenig eines braunen Körpers vom Smp. 93° erhalten, unverändertes verunreinigtes Phenacylanilid. Aus dem Filtrat davon kam aber bald darauf ein gelber Körper heraus, der unter Gasentwicklung sich bei 159° zersetzte. Der Körper war krystallin. Unterm Mikroskop zeigten sich fächerförmige Krystalle.

Aus der Mutterlauge wurde durch Einengen ein dunkelbraunes Öl abgeschieden, aus dessen alkoholischer Lösung über Nacht eine geringfügige Abscheidung gelblich weisser, mattglänzender Krystalle herauskam, die sich bei 164° unter Gasentwicklung zersetzten.

Zwischen Phenacylanilid und Semicarbazid scheint somit Kondensation eingetreten zu sein.

Einwirkung von Phenacylanilid auf Hydrazinsulfat.

Ein Reagensglasversuch, der mit Phenacylanilid, Hydrazinsulfat und Natriumacetat ausgeführt wurde, ergab einen schwach gelblich gefärbten Körper, der nach dem Schmelzpunkt und den Löslichkeitsverhältnissen unverändertes Phenacylanilid darstellte.

Einwirkung von Phenacylanilid auf Hydrazinhydrat.

0,5 g Phenacylanilid und 0,25 g Hydrazinhydrat (50 %) wurden zusammen gegeben und in alkoholischer Lösung über Nacht stehen gelassen. Es wurde unverändertes Phenacylanilid abgeschieden. Nach Zugabe von weiteren 4 Tropfen Hydrazinhydrat wurde $^1/_4$ Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbade erwärmt. Es resutierte abermals unverändertes Phenacylanilid.

Nun wurde im Einschlussrohr bei Wasserbadtemperatur 3 Stunden erhitzt. Mit Wasser kam über Nacht ein gelber, amorpher Körper heraus, der in Äther geht. Eine ausgeätherte, mit K_2CO_3 getrocknete Probe hinterliess beim Verdunsten des Äthers wenig eines braunen Öles.

Nun wurde die ganze Portion auf dem Wasserbade stark eingeengt. Dadurch gelangte ein rotbraunes Öl zur Abscheidung, dessen starker Carbylamingeruch anzeigte, dass weitgehende Zersetzung eingetreten war.

Darstellung von Phenacylacetanilid.

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N\begin{matrix}C_6H_5\\ CO \cdot CH_3\end{matrix}$$

Möhlau[1]) gibt eine Darstellungsmethode aus Acetylchlorid und Phenacylanilid an. Ich stellte den Körper dar, indem ich 1 g Phenacylanilid mit einem Überschuss von Essigsäureanhydrid 1 Stunde unter Rückfluss über freier Flamme erwärmte. Dann wurde mit etwas Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, abgekühlt, noch etwas Wasser und festes Na_2CO_3 zugegeben.

Es schied sich zunächst ein braunes Öl ab, das dann harzig rotbraun erstarrte. Teilweise war die Abscheidung auch hellgelb und körnig. Mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, kommt der Körper noch stark gelb vom Smp. 126°—128° heraus. Aus Benzol, in dem er sehr leicht löslich ist, kam er mit Petroläther in weissen krystallinen Täfelchen vom Smp. 130°. Ausbeute: 0,75 g. Möhlau gibt auch hier einen niedrigeren Schmelzpunkt von 126—127° an.

Einwirkung von Phenacylacetanilid auf Phenylhydrazin.

0,75 g Phenacylacetanilid wurden mit 0,7 g Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung und ein paar Tropfen Essigsäure zusammengegeben. Am nächsten Tage hatte sich ein braunes Öl abgeschieden. Nachdem man nun noch 10 Minuten am Wasserbade erhitzt hatte, wurde tagsüber stehen gelassen. Da die Lösung nichts abschied, wurde mit Wasser versetzt und ein hellbraunes, an den Wandungen klebendes Harz erhalten.

Es wurde mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst. Nach Zugabe von ein paar Tropfen Äther

1) Ber. 15, 2469.

wurde über Nacht im Reagensglas schräg liegen lassen; es konnte jedoch nur wiederum ein braunes Öl erhalten werden.

Darstellung von Phenacylmethylamin.

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}$$

Zur Darstellung dieses Körpers wurde nach den Angaben von H. Rumpel[1]) gearbeitet, mit der Änderung, dass eine absolut alkoholische Lösung von 5 g ω-Bromacetophenon zu 3 g Methylamin (33 %ige wässrige Lösung) + etwas absolutem Alkohol gegeben wurde. Die Zugabe erfolgte in 5—6 Portionen, während mit kaltem Wasser gekühlt wurde. Die Lösung färbt sich hellbraun und ein krystalliner Körper beginnt sich anfangs abzuscheiden. Am Schluss ist jedoch die ganze Lösung tief schwarzbraun geworden, ohne dass eine Abscheidung bemerkt werden konnte. Es wurde nun über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nachdem nichts herausgekommen war, musste fast ganz eingeengt werden, bis Abscheidung eintrat. Es wurden braunschwarze verschmiert aussehende Krystalle erhalten, die beim Waschen mit etwas Alkohol und Äther schliesslich hellbraun und durchsichtig wurden und einen Smp. von 201° zeigten: bromwasserstoffsaures Phenacylmethylamin, das Rumpel mit einem Smp. von 203° erhalten hat.

Einwirkung von Phenacylmethylamin auf Phenylhydrazin.

0,9 g bromwasserstoffsaures Phenacylmethylamin in wenig Wasser, 0,4 g Natriumacetat in sehr wenig Wasser und 0,5 g Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung wurden

1) Archiv der Chemie 237, 237.

in der Kälte zusammengegeben, filtriert, und dann 10 Minuten aufs warme Wasserbad gesetzt. Über Nacht hatte sich ein Öl abgesondert, das ausgeäthert wurde. Die ätherische Lösung gibt mit alkoholischer Salzsäure ein weisses Salz vom Smp. 180°, mit Bromwasserstoffsäure ebenfalls ein weisses Salz vom Smp. 155°. Die ganze ätherische Lösung wurde nun auf ca. 1 ccm eingeengt, Alkohol zugegeben und dann etwas alkoholische Salzsäure. Es wurde ein weisser, glänzender Körper gefällt, aber so wenig, dass nicht mehr umkrystallisiert werden konnte. Die Menge reichte gerade zu einer Stickstoffbestimmung.

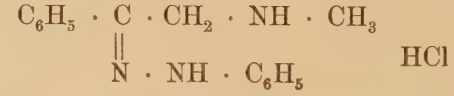
0,1562 g Substanz gaben bei 16° und 740 mm Barometerstand 20,8 ccm Stickstoff.

$C_{15}H_{18}N_3Cl$

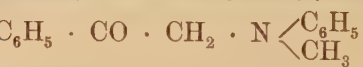
Berechnet: 15,24 % N

Gefunden: 15,11 % N.

Es liegt also das salzsaure Salz des Phenacylmethylaminphenylhydrazons vor:



Darstellung von Phenacylmethylphenylamin.



Staedel und Siepermann[1]) stellen den Körper durch Vermischen von 1 Mol. ω-Bromacetophenon und 2 Mol. Dimethylanilin dar.

Ich liess 5 g Bromacetophenon und 5,4 g Methylanilin in 20 ccm Alkohol einige Zeit stehen. Die anfangs hellgelbe Lösung wurde beim Stehen rasch grün. Über Nacht war sehr reichliche Abscheidung zart hell-

1) Ber. 13, 842.

grüner Krystalle, Prismen, erfolgt. Der Schmelzpunkt 120° stimmt mit dem von Staedel und Siepermann angegebenen überein, nicht aber die Farbe. Letztere bezeichnen dieselben als gelb. Aus der Mutterlauge kann man mit Wasser nochmals eine Portion des Körpers erhalten.

Einwirkung von Phenacylmethylphenylamin auf Phenylhydrazin.

Ein Reagensglasversuch, bei dem eine Probe des Phenacylmethylphenylamins mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung und einigen Tropfen Essigsäure einmal gerade aufgekocht worden war, hatte das Entstehen eines krystallinen Körpers gezeigt, der schwer von beigemengtem Öl zu reinigen war und bei ca. 95° schmolz. In Benzol war der Körper äusserst leicht löslich, auch in Äther und Gasolin.

Es wurden nun 1 g Phenacylmethylphenylamin und 0,6 g Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung mit etwas Essigsäure 1 Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. In der Kälte schieden sich aus der nur wenig dunkler gewordenen gelben Lösung feine, braune Öltropfen ab. Durch Impfung wurde jedoch schöne Krystallbildung erreicht. Über Nacht wurden reichlich gelbe Krystalle abgeschieden, die aus wenig Alkohol umkrystallisiert wurden. Die heisse alkoholische Lösung trübt sich bald ölig und lässt gelbe Krystalle fallen, die bei nochmaligem Umkrystallisieren aus sehr wenig Alkohol einen Smp. 98—99° zeigen. Es sind zu Drusen vereinigte krystalline Blättchen von schwach gelblicher Farbe.

Die Stickstoffbestimmung identifizierte den Körper als das Phenylhydrazon des Phenacylmethylphenylamins.

0,1452 g Substanz gaben bei 14° und 738 mm Barometerstand 16,8 ccm Stickstoff.

$C_{21}H_{21}N_3$

Berechnet: 13,33 % N

Gefunden: 13,21 % N.

Es liegt also vor:

$$C_6H_5 \cdot C(=N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N\langle CH_3 \\ C_6H_5$$

Darstellung von Phenacyldibenzylamin.

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N\langle CH_2 \cdot C_6H_5 \\ CH_2 \cdot C_6H_5$$

5 g salzsaures Dibenzylamin wurden in wässriger Lösung mit NaOH versetzt und dann ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde über Nacht mit KOH getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers verblieben 4,3 g der Base.

Diese 4,3 g Dibenzylamin wurden nun mit nicht ganz soviel ω-Bromacetophenon in alkoholischer Lösung unter Kühlen mit kaltem Wasser versetzt. Beim Stehen schieden sich sehr bald krystalline Nadeln ab; beim Berühren des Gefässes erstarrte die ganze Lösung. Es wurde nun am Wasserbade noch etwas erwärmt, wobei aber nicht mehr vollkommene Lösung eintrat. Nach einiger Zeit war dann wieder die ganze Lösung vollkommen weiss krystallin erstarrt.

Da das bromwasserstoffsaure Salz des Phenacyldibenzylamins vorlag, wurde mit Na_2CO_3 und etwas Wasser zersetzt, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit K_2CO_3 getrocknet und hieraus sehr schöne, weisse, krystalline, lange Nadeln vom Smp. 81° erhalten.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte eine für Phenacyldibenzylamin gut stimmende Zahl:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N \begin{matrix} CH_2 \cdot C_6H_5 \\ CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

0,1838 g Subst. gaben bei 17° und 731 mm Barometerstand 7,5 ccm N.

$C_{22}H_{21}ON$

Berechnet: 4,44 % N

Gefunden: 4,54 % N

Einwirkung von Phenacyldibenzylamin auf Phenylhydrazin.

Werden molekulare Mengen von Phenacyldibenzylamin und Phenylhydrazin (etwas im Überschuss) 1 Stunde in alkoholischer Lösung unter Rückfluss erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten krystalline haarfeine Nadeln neben Blättern ab, von denen die letzteren schwerer löslich in Alkohol sind. In Folge dieser verschiedenen Löslichkeit in Alkohol können die beiden Körper auch ziemlich leicht getrennt werden. Man erhält so farblose Blättchen vom Smp. 107° und farblose verfilzte Nadeln vom Smp. 85°. Die Blättchen sind leicht löslich in Äther und siedendem Alkohol, auch löslich in siedendem Gasolin und sehr leicht löslich in Benzol. Die Nadeln zeigen ganz ähnliche Löslichkeitsverhältnisse und unterscheiden sich ausser durch Schmelzpunkt und Krystallform nur durch die leichtere Löslichkeit in Alkohol von den Blättchen.

In den beiden Körpern liegen die beiden isomeren Formen des Phenylhydrazons des Phenacyldibenzylamins vor, eine Tatsache, die sowohl durch den Eintritt der Hydrazonreaktion bei beiden Körpern mit Nitrososchwefelsäure, als auch durch die Stickstoffbestimmungen bewiesen wird:

$$C_6H_5 \cdot C(=N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \begin{matrix} CH_2 \cdot C_6H_5 \\ CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix} \qquad C_6H_5 \cdot C(=N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \begin{matrix} CH_2 \cdot C_6H_5 \\ CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Stickstoffbestimmung der Blättchen vom Smp. 107°.

0,1484 g Substanz gaben bei 17° und 736 mm Barometerstand 13,7 ccm Stickstoff.

$C_{28}H_{27}N_3$

Berechnet: 10,37 % N

Gefunden: 10,36 % N

Stickstoffbestimmung der Nadeln vom Smp. 85°.

0,1611 g Substanz gaben bei 17° und 728 mm Barometerstand 15 ccm Stickstoff.

$C_{28}H_{27}N_3$

Berechnet: 10,37 % N

Gefunden: 10,34 % N.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern den verbindlichsten Dank auszusprechen für das Wohlwollen, mit welchem sie mir stets entgegen gekommen sind. Zu ganz besonderem Danke fühle ich mich Herrn Professor Dr. Max Busch verpflichtet, für das Interesse, das er meinen Studien entgegenbrachte und für die grosse Liebenswürdigkeit, mit welcher er mir seinen Rat und seine Erfahrung bei Anfertigung vorliegender Arbeit zur Verfügung stellte.

Curriculum vitae.

Richard Zahn, protestantischer Konfession, wurde am 18. Mai 1880 zu Nürnberg geboren Er besuchte und absolvierte das dortige Realgymnasium, um sich dann an den Universitäten zu München und Erlangen dem Studium der Chemie zu widmen. An letztgenannter Universität legte er 1906 das Verbandsexamen ab.